

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM NA MACROPOROSIDADE DE
PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

CYNTHIA MAYARA DE CARVALHO

ALEGRE, ES

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM NA MACROPOROSIDADE DE
PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

CYNTHIA MAYARA DE CARVALHO

ALEGRE, ES

2019

Cynthia Mayara de Carvalho

**ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM NA MACROPOROSIDADE DE
PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro

Coorientador: Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

ALEGRE, ES

Fevereiro, 2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

- D278e de Carvalho, Cynthia Mayara, 1986-
Estudo sobre fatores que influenciam na macroporosidade de
placas de baterias chumbo-ácido / Cynthia Mayara de
Carvalho. - 2019.
153 f. : il.
- Orientador: Christiano Jorge Gomes Pinheiro.
Coorientador: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e
Engenharias.
1. baterias chumbo-ácido. 2. material precursor. 3. material
ativo positivo. 4. macroporosidade. 5. porosidade. I. Pinheiro,
Christiano Jorge Gomes. II. Brito, Gilberto Augusto de Oliveira.
III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0


Cynthia Mayara de Carvalho

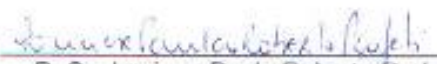
**ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM NA MACROPOROSIDADE DE
PLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química do Centro de
Ciências Agrárias e Engenharias da
Universidade Federal do Espírito
Santo, como parte das exigências para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.

Examinado em 20 de fevereiro de 2019.


D. Sc. Christiano Jorge Gomes Pinheiro
Universidade Federal do Espírito Santo


D. Sc. Marcos Benedito José Geraldo de
Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo


D. Sc. Luciene Paula Roberto Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo


D. Sc. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles que o lerão. Façam bom proveito das informações e dos conhecimentos aqui encontrados!

CMC

AGRADECIMENTOS

A Deus, por meio de Quem subsisto e insisto em subsistir até que Ele queira.

À minha família, que sabe de todas as minhas lutas até a presente data e que suportou todas comigo, em especial à minha avó, Dona Maria, que me fez acreditar que anjos existem e cuidam permanentemente de nós.

Ao meu Tio Zé, in memoriam, meu eterno poeta.

À Ana Beatriz Andrade, que conheci em Viçosa, minha pequena grande amiga, que tornou os meus dias muito mais especiais e que me ensinou que uma ponte atravessada deve ser queimada.

À minha amiga Leticya, te encontrei em um ponto de ônibus em um dia chuvoso: Que dia de sorte!

Ao professor e orientador Christiano, que me acolheu e acreditou em mim quando poucos acreditaram.

À sua esposa Natália, pelas incessantes caronas quando eu estava cansada demais para pegar o ônibus.

Ao professor e co-orientador Gilberto, que me fez sentir filha de um grande pai.

Aos meus amigos e colegas de mestrado e da UFES, que cobriram minha vida com tanto amor.

Nenhuma palavra seria suficiente para descrever a delícia de ter encontrado vocês. Em especial, à Polyana Massariol, que se tornou uma amiga de todos os momentos (Segura essa, bicho!).

Ao grupo das Menines Super Poderosas no Zap, que fizeram os meus dias muito melhores.

Aos técnicos da UFES, em especial ao Pedro e à Flaviane, que se tornaram inesquecíveis com tanta dedicação e carinho.

Aos professores que me deram aula no Programa de Pós-Graduação: Eu aprendi e continuarei aprendendo com vocês. Em especial à professora Audrei, que fez da minha vitória, a dela.

À Dona Marlene e aos meus amigos do Asilo, não são vocês quem precisam de mim, eu é quem sempre precisarei de vocês. Obrigada por tudo!

Aos meus irmãos da Igreja Metodista em Guaçuí, que oraram incessantemente pelas minhas vitórias.

Às crianças, minhas alunas, da Igreja Metodista: Vocês me dão trabalho, mas eu adoro esse trabalho!

Às minhas calopsitas, que me fizeram ver beleza nas coisas mais simples da vida.

Ao Robson e filhos, meus dias foram muito mais doces com o café de vocês!

À empresa Acumuladores Moura S.A. e à empresa Rondopar Energia Acumulada LTDA pelos materiais e equipamentos disponibilizados para os testes.

Ao Flávio do Laboratório LUCCAR na Ufes de Maruípe, que me tratou como uma princesa e fez um belíssimo trabalho.

Ao professor Sukarno da UFV, que se mostrou ágil e atencioso na realização do DRX.

Ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00), por fornecer o equipamento e suporte técnico para os experimentos envolvendo o Analisador de Área Superficial e Porosidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

De maneira alguma pretendo esgotar os meus agradecimentos com a lista acima exposta. Posso estar esquecendo alguém porque sou esquecida e isso não torna as pessoas menos importantes para mim, também, a lista não está em ordem de importância porque não consigo ser organizada (CMC).

“O mundo está cheio de coisas óbvias que ninguém jamais observa.”
(Sherlock Holmes)

RESUMO

DE CARVALHO, Cynthia Mayara. **Estudo de Fatores que Influenciam na Macroporosidade de Placas de Baterias Chumbo-Ácido**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Christiano Jorge Gomes Pinheiro. Coorientador: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.

O cenário mundial atual de mudança climática exige a busca por fontes alternativas de energia e é dentro desse contexto que se encaixam as baterias chumbo-ácido, que possuem muitas vantagens, como facilidade de manufatura, coleta e reciclagem, baixo custo e bom desempenho, em relação a outros tipos de baterias. Pelas vantagens mencionadas, as baterias chumbo-ácido perdurarão, com destaque, por muito tempo no mercado. Uma bateria chumbo-ácido deve o seu bom desempenho também ao tamanho médio de poros e à porosidade total das suas placas empastadas. É imprescindível, com o objetivo de controle, que haja estudos sistematizados das influências que atuam sobre os macroporos e como atuam, já que os macroporos são responsáveis pela transferência de massa no sistema poroso das placas de uma bateria chumbo-ácido, além de fazerem parte das reações de carga e descarga nessas baterias. O objetivo do presente estudo é o entendimento de como atuam dois fatores sobre a macroporosidade: Quantidade de água e tempo de *soaking*. Para isso, foram confeccionadas miniplacas de baterias chumbo-ácido com variações no conteúdo de água adicionada à pasta (feita à base de PbO e água) de 8% até 15% em fração mássica e miniplacas que passaram pelo *soaking* com variações de tempo de 1h, 2h, 4h e 8h. As miniplacas foram caracterizadas por testes de macroporosidade através da absorção de água para análise da porosidade total; Difração de Raios-X (DRX) para análise das fases cristalinas; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise das morfologias e método Brunauer, Emmett, Teller (BET) para análise de área superficial. Os resultados mostraram uma relação crescente e quadrática entre macroporosidade e quantidade de água nos materiais precursor e ativo positivo e uma relação decrescente e quadrática entre tempo de *soaking* e macroporosidade para o material precursor. Para a área superficial BET foi encontrada uma relação crescente e quadrática com a quantidade de água e

macroporosidade para o material precursor. Para o material ativo positivo a relação foi decrescente e quadrática.

Palavras-chave: baterias chumbo-ácido, material precursor, material ativo positivo, macroporosidade, porosidade.

ABSTRACT

DE CARVALHO, Cynthia Mayara. **Study of Factors Influencing the Macroporosity of Lead-Acid Batteries Plates**. 2019. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Christiano Jorge Gomes Pinheiro. Co-adviser: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.

The current global scenario of climate change requires the search for alternative energy sources and it is within this context that lead-acid batteries are, which have many advantages such as ease of manufacture, collection and recycling, low cost and good performance compared to other types of batteries. Due to the mentioned advantages, the lead-acid batteries will remain, for a long time, in the market. A lead-acid battery owes its good performance also to the average pore size and the total porosity of its pasted plates. It is essential, for the purpose of control, that there be systematized studies of the influences that act on macropores and how they act, since these macropores are responsible for the mass transfer in the porous system of the plates of a lead-acid battery, besides making part of the charge and discharge reactions in these batteries. The objective of the present study is the understanding of how two factors affect macroporosity: Water quantity and soaking time. For this purpose, mini-plates of lead-acid batteries with variations in the water content added to the paste (made with PbO and water) from 8% up to 15% in mass fraction and miniplates that passed by soaking with time variations of 1h, 2h, 4h and 8h were prepared. The miniplates were characterized by macroporosity tests through the absorption of water to analyze the total porosity; X-Ray Diffraction (XRD) for analysis of crystalline phases; Scanning Electron Microscopy (SEM) for analysis of the morphologies and Brunauer, Emmett, Teller (BET) method for surface area analysis. The results showed an increasing and quadratic relationship between macroporosity and water quantity in the precursor and active positive materials and a decreasing and quadratic relationship between soaking time and macroporosity for the precursor material. For the BET surface area an increasing and quadratic relationship was found with the amount of water and macroporosity for the precursor material. For the positive active material the relation was decreasing and quadratic.

Keywords: lead-acid batteries, precursor material, positive active material, macroporosity, porosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representações esquemáticas dos processos de: a) Carga e b) Descarga em uma célula eletroquímica. Fonte: REDDY <i>et al.</i> (2002), adaptado pela autora. ...	17
Figura 2 - Célula Leclanché na sua versão cilíndrica tradicional atual. Fonte: BOCCHI <i>et al.</i> (2000).	18
Figura 3 - Célula alcalina dióxido de manganês/zinco. Fonte: BOCCHI <i>et al.</i> (2000).	19
Figura 4 - Célula de íons de lítio. Fonte: BOCHIO <i>et al.</i> (2000).	20
Figura 5 - Primeira bateria chumbo-ácido recarregável, constituída de nove células conectadas em paralelo. Fonte: PAVLOV (2011), adaptado pela autora.	22
Figura 6 - Elementos de uma bateria chumbo-ácido do tipo SLI. Fonte: PAVLOV (2011).	22
Figura 7 - Ilustração da placa empastada com: a) Grades entrelaçada e expandida e b) Placa tubular positiva. Fonte: MOSELEY <i>et al.</i> (2017), adaptado pela autora.	23
Figura 8 - Ilustração demonstrando a água de cunha, a água de adesão ou de adsorção e a água intersticial. Fonte: PAVLOV (2011).	26
Figura 9 - Ilustração esquemática dos processos de carga e descarga nos eletrodos negativo e positivo em uma bateria chumbo-ácido. MOSELEY <i>et al.</i> (2017), adaptado pela autora.	32
Figura 10 - Modelo do material ativo positivo de uma bateria chumbo-ácido em seus níveis macro e micro. Fonte: PAVLOV (2011).	38
Figura 11 - Quadro demonstrando a mudança de volume durante a formação da placa negativa de uma bateria chumbo-ácido. Fonte: PAVLOV (2011).	38
Figura 12 – Seis tipos de isotermas de adsorção comumente observadas no método BET. Fonte: TEIXEIRA <i>et al.</i> (2001).	41
Figura 13 - Ilustração esquemática de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Fonte: GIRÃO <i>et al.</i> (2017), adaptado pela autora.	43
Figura 14 - Oxidação do pó de chumbo. Fonte: Própria Autora.	47
Figura 15 - Minigrades confeccionadas de uma grade de bateria chumbo-ácido. São produzidas 4 minigrades a partir de uma grade maior. Fonte: Própria Autora.	48
Figura 16 - Figura esquemática demonstrando (A) a preparação da pasta, (B) o empaste e (C) o processo de cura. Fonte: TSURUMAKI (2015), adaptado pela autora.	50
Figura 17 - Câmara de cura: a) Visão exterior frontal e b) Visão interior superior. Fonte: Própria Autora.	50
Figura 18 - Ilustração demonstrando o esquema (p/n/p) para a formação do eletrodo de trabalho positivo. Fonte: TSURUMAKI (2015), adaptado pela autora.	51
Figura 19 - a) Pasta produzida com 8% de água adicionada à 100 g de PbO e b) Pasta produzida com 15% de água adicionada à 100 g de PbO. Fonte: Própria Autora. ...	54
Figura 20 - Extrapolação da região linear no gráfico de decaimento da massa com o tempo realizada pelo programa <i>Origin</i> . Fonte: Própria Autora.	60
Figura 21 - a) Microscópio Eletrônico de Varredura, b) Metalizador, c) Amostras colocadas para metalização e d) Amostras metalizadas. Fonte: Própria Autora.	62

Figura 22 - Difratoograma do pó de chumbo. A - Óxido de Chumbo Tetragonal (α -PbO), B - Chumbo Vermelho ou Minium (Pb_3O_4) e HC – Hidrocerussita ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$). Fonte: Própria Autora.....	65
Figura 23 - Micrografias do pó de chumbo oxidado: a), b) Agregados de partículas de chumbo, com formatos e tamanhos variados, cobertos com partículas de óxido e c) Amplificação de uma micrografia mostrando mais detalhadamente as partículas de óxido cobrindo as superfícies dos agregados de chumbo. Fonte: Própria Autora. ...	67
Figura 24 - Macroporosidades individuais do material precursor em cada fração mássica de água. Fonte: Própria Autora.....	69
Figura 25 - Gráfico demonstrando a relação entre macroporosidade média e quantidade de água adicionada à pasta no material precursor. Fonte: Própria Autora.	71
Figura 26 - Macroporosidades individuais para o material ativo positivo em cada fração mássica de água. A – Mini placas utilizadas no 1º teste de macroporosidade; B – Mini placas utilizadas no 2º teste de macroporosidade e C – Mini placas utilizadas no 3º teste de macroporosidade. Fonte: Própria Autora.	73
Figura 27 - Macroporosidade média para o material ativo positivo em cada fração mássica de água. Fonte: Própria Autora.....	76
Figura 28 - Relação entre macroporosidade e H_2O/PbO para cada mini placa: a) Mini placas não formadas, b) Mini placas positivamente formadas e c) Curvas a) e b) sobrepostas. Fonte: Própria Autora.	81
Figura 29 - Curvas sobrepostas mostrando a relação entre macroporosidade e quantidade de água para o material precursor. CMC: Dados obtidos deste trabalho, LG: Dados obtidos de GALVANO, 2017 e AeM: Dados obtidos de DE SOUZA; SILVA, 2014. Fonte: Própria Autora.....	83
Figura 30 - Curvas sobrepostas mostrando a relação entre macroporosidade e quantidade de água para o material ativo positivo. CMC: Dados obtidos deste trabalho e LG: Dados obtidos de GALVANO, 2017. Fonte: Própria Autora.....	85
Figura 31 - Relação entre porosidade e H_2O/PbO encontrada por BODE durante a confecção da pasta à base de PbO e H_2O . Fonte: BODE (1977).....	86
Figura 32 - Fases cristalinas do material precursor em mini placas de 8 e 15% de água. MP – Material Precursor; A – PbO Tetragonal (α -PbO); B – Chumbo Vermelho (Pb_3O_4); HC – Hidrocerussita ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$). Fonte: Própria Autora.....	87
Figura 33 - Difratoogramas interpostos do material precursor com 8% e 15% de água. Fonte: Própria Autora.....	88
Figura 34 - Fases cristalinas do material ativo positivo em mini placas de 8 e 15% de água. P – Material Ativo Positivo; T – PbO_2 Tetragonal (β - PbO_2); O – PbO_2 Otorrômbico (α - PbO_2); SC – $PbSO_4$; 1 BS - $PbO.PbSO_4$; L - Lanarquite ($Pb_2(SO_4)O$); C – Cerussite ($PbCO_3$). Fonte: Própria Autora.....	89
Figura 35 - Difratoogramas interpostos do material ativo positivo com 8% e 15% de água. Fonte: Própria Autora.....	90
Figura 36 - Micrografias da amostra contendo 8% de água no material precursor. a) Superfície da amostra e b) Interior da amostra. Fonte: Própria Autora.	93
Figura 37 - Micrografias contrastando a morfologia das partículas no material precursor em uma mini placa de 15% de água. a) Contraste entre interior e superfície do material e b) Amplificação da micrografia em a). Fonte: Própria Autora.....	94

Figura 38 - a) Superfície do material precursor de miniplaca contendo 13% de água e b) Micrografia mostrando cristais de hidrocerussita. Fonte: Própria Autora e sedimentaryores.net.	95
Figura 39 - Micrografias para o material ativo positivo de uma miniplaca com 15% de água. a) Contraste entre superfície e interior do material, b) Amplificação dos agregados de PbO_2 no interior do material e c) Estrutura porosa no interior do material ativo positivo. Fonte: Própria Autora.	97
Figura 40 - Relação entre área BET e conteúdo de água na miniplaca para: a) Material precursor e b) Material ativo positivo. Fonte: Própria Autora.	100
Figura 41 - Isotermas BET de adsorção e dessorção para: a) MP - Material Precursor e b) P - Material Ativo Positivo. Fonte: Própria Autora.	101
Figura 42 - Macroporosidades individuais para o material precursor nos tempos de <i>soaking</i> determinados. Fonte Própria Autora.	103
Figura 43 - Relação entre macroporosidade média e tempo de <i>soaking</i> . Fonte: Própria Autora.	105
Figura 44 - Relação entre macroporosidade e H_2O/PbO para cada miniplaca nos tempos de <i>soaking</i> determinados. Fonte: Própria Autora.	106
Figura 45 - Relação entre macroporosidade e quantidade de água para os materiais precursor sem <i>soaking</i> , ativo positivo e precursor com <i>soaking</i> . Fonte: Própria Autora.	107
Figura 46 - Fases cristalinas do material precursor em miniplacas de 1h e 8h de <i>soaking</i> . A – PbO Tetragonal (α - PbO); B – Chumbo Vermelho (Pb_3O_4); HC – Hidrocerussita ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$); SC – $PbSO_4$. Fonte: Própria Autora.	108
Figura 47 - Difrátogramas interpostos dos materiais precursores com 1h e 8h de <i>soaking</i> . A - α - PbO , HC – Hidrocerussita, B – Pb_3O_4 e SC – $PbSO_4$. Fonte: Própria Autora.	109
Figura 48 - Micrografias das superfícies das miniplacas em: a) 1h, b) 4h e c) 8h de <i>soaking</i> . Fonte: Própria Autora.	111
Figura 49 - Amplificações das micrografias em: a) 1h de <i>soaking</i> , b) 4h de <i>soaking</i> e c) 8h de <i>soaking</i> . Fonte: Própria Autora.	114

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1.	Baterias: Fundamentos	15
2.1.1.	Tipos de Baterias: Secundárias e Primárias	17
2.2.	Baterias Chumbo-Ácido	20
2.2.1.	Baterias Chumbo-Ácido: História	20
2.2.2.	Baterias Chumbo-Ácido: Elementos Gerais	22
2.2.3.	Baterias Chumbo-Ácido: Classificação Quanto À Aplicação	24
2.3.	Baterias Chumbo-Ácido: Manufatura das Placas	25
2.3.1.	Preparação da Pasta	25
2.3.2.	Processo de Cura	27
2.3.3.	Soaking (Mergulho)	29
2.3.4.	Formação das Placas Positiva e Negativa	30
2.4.	Baterias chumbo-ácido: Funcionamento	32
2.5.	Baterias chumbo-ácido: Macroporosidade	33
2.5.1.	Formação de Poros no Material Precursor	35
2.5.2.	Estrutura de Poros nas Placas Formadas	36
2.5.3.	Estrutura de Poros do Material Ativo Positivo (PAM)	36
2.5.4.	Estrutura de Poros do Material Ativo Negativo (NAM)	38
2.6.	Macroporosidade: Técnicas de Caracterização	39
2.6.1.	Porosimetria de Água ou Absorção de Água	39
2.6.2.	Método Brunauer, Emmett, Teller (BET)	40
2.6.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
2.6.4.	Difração de Raios-X (DRX)	43
3	OBJETIVOS	45
3.1.	Objetivo Geral	45
3.1.1.	Objetivos Específicos	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1.	Preparação do Pó de Chumbo e Confecção de Minigrades	47
4.1.1.	Produção, Empaste e Cura das Miniplacas	48
4.1.2	Processo de Formação das Placas Positivas	51
4.2.	Influência da Quantidade de Água na Macroporosidade	52
4.2.1.	Produção, Empaste e Cura das Miniplacas	52
4.2.2.	Formação das Miniplacas Positivas	55
4.3.	Influência do Tempo de <i>Soaking</i> na Macroporosidade	56
4.4.	Teste de Macroporosidade por Absorção de Água	56
4.5.	Técnicas de Caracterização	61
4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.5.2.	Difração de Raios X (DRX)	62

4.5.3.	Área Superficial BET	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.	Caracterização do Pó de Chumbo (Material Inicial)	65
5.2.	Influência da Quantidade de Água na Macroporosidade.....	68
5.2.1.	Testes de Macroporosidade por Absorção de Água.....	69
5.2.2.	Difração de Raios-X.....	87
5.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	92
5.2.4.	Área Superficial BET	98
5.3.	Influência do Tempo de <i>Soaking</i> na Macroporosidade	102
5.3.1.	Testes de Macroporosidade por Absorção de Água.....	102
5.3.2.	Difração de Raios-X.....	108
5.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	110
6	CONCLUSÕES	115
	REFERÊNCIAS.....	117
	APÊNDICES	123
	ANEXOS	147

1 INTRODUÇÃO

No cenário atual de mudança climática, fazem-se urgentes a busca e a utilização de novas fontes de energia menos poluentes, mais econômicas e com maior eficiência. Nesse sentido, devido às suas características, destacando-se a viabilidade econômica frente a outros tipos de baterias, a facilidade de manufatura, coleta, reciclagem e o bom desempenho, as baterias chumbo-ácido estão entre as tecnologias de acumuladores de energia mais utilizadas e perdurarão por muito tempo no mercado, ainda que apresentem baixa energia específica (Wh/kg) em relação a outros acumuladores de energia (TSURUMAKI, 2015; PALMER, 2008; FUSILLO *et al.*, 2018).

A taxa de reciclagem das baterias chumbo-ácido é elevada e crescente em todo o mundo. Nos países ocidentais, por exemplo, essa taxa se aproxima de 100%: As baterias chumbo-ácido utilizam 85% do chumbo produzido mundialmente e o chumbo reciclado representa 60% dessa percentagem. Isso é devido à facilidade de separação dos componentes contendo chumbo dos contêineres plásticos e do ácido, podendo ser todos esses recuperados e reutilizados através de processos que se utilizam de um consumo relativamente baixo de energia (MAY; DAVIDSON; MONAHOV, 2017).

As baterias chumbo-ácido também apresentam vantagem energética de manufatura. Enquanto a manufatura de baterias de íons de lítio, por exemplo, consome 170 MJ/kg, a manufatura de baterias chumbo-ácido consome 30 MJ/kg. Diferenças similares podem ser encontradas nas emissões de CO₂ durante a produção de ambas as baterias: Enquanto na produção da bateria chumbo-ácido é liberado 3 kg/kg de CO₂, na produção de baterias de íons de lítio é liberado 12 kg/kg. Essas vantagens também são observadas em relação a outros tipos de baterias (MAY; DAVIDSON; MONAHOV, 2017).

As baterias chumbo-ácido, pelas vantagens expostas acima, também vêm sofrendo adaptações tecnológicas para as novas demandas advindas do surgimento dos veículos elétricos e híbridos, que se utilizam das tecnologias de “stop start” e de freios regenerativos, que em conjunto, podem alcançar uma redução de até 8% na emissão mundial de CO₂ (MOSELEY; RAND; MONAHOV, 2012).

Alguns dos fatores que determinam o bom desempenho da bateria chumbo-ácido são o tamanho médio de poros e a porosidade total dos materiais precursor e ativos positivo e negativo, sendo os macroporos (poros com diâmetro médio maior do que 50 nm) responsáveis pela transferência de massa através do sistema poroso das placas empastadas das baterias chumbo-ácido e sendo as superfícies desses macroporos o local, além do interior do material ativo, onde ocorrem as reações de carga e descarga, tornando-os assim, determinantes até mesmo para a limitação da corrente de descarga nessas baterias (PROUT, 1993a; BODE, 1977; FERG; LOYSON; RUST, 2005; D'ALKAINE; BRITO, 2009).

Dentro desse contexto, é de extrema importância o entendimento das influências (que não foram devidamente sistematizadas) na macroporosidade, para que se obtenha o desejado controle sobre essa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Baterias: Fundamentos

A bateria é um dispositivo que converte energia química, que está contida em seus materiais ativos, diretamente em energia elétrica, através de uma reação eletroquímica de oxirredução (reação redox) (LINDEN; REDDY, 2002; VETTER, 1967).

Uma reação eletroquímica é o resultado de uma diferença de potencial formada na interface entre duas fases de alta condutividade elétrica, tal como entre um metal e um eletrólito. A formação dessa diferença de potencial resulta na transferência de cargas elétricas (íons e/ou elétrons) entre essas fases, com o rompimento de ligações químicas em uma fase, para a formação de novas ligações químicas na outra fase. No caso de um dispositivo recarregável, o processo que ocorre é a reversão da reação de oxirredução (LINDEN; REDDY, 2002; VETTER, 1967).

A unidade eletroquímica básica de uma bateria denomina-se célula, que consiste em eletrodos, separadores, eletrólito, contêiner e terminais. Uma bateria é formada por uma ou mais dessas células, conectadas em série e/ou em paralelo dependendo da voltagem e capacidade desejadas (LINDEN; REDDY, 2002; VETTER, 1967).

Uma célula pode ser, basicamente, dividida em dois componentes (LINDEN; REDDY, 2002; VETTER, 1967; BARD; FAULKNER, 2001): Eletrodo e eletrólito.

O eletrodo, no seu conceito mais simplificado, é definido como um metal imerso em um eletrólito, estabelecendo um contato elétrico entre o metal e a solução. Mas nem todo eletrodo pode ser englobado por essa definição. Assim, um eletrodo pode ser melhor definido como consistindo de várias fases condutoras, em série, com uma fase terminal sendo um metal e a outra fase terminal sendo um eletrólito. O eletrodo pode ser constituído de metais sólidos (Pt, Au), metais líquidos (Hg, amálgamas), carbono e materiais semicondutores (LINDEN; REDDY, 2002; VETTER, 1967; BARD; FAULKNER, 2001).

Os eletrodos de uma célula podem ser divididos em anodo ou eletrodo negativo, que é o eletrodo redutor, oxidado durante a reação eletroquímica e catodo ou eletrodo

positivo, que é o eletrodo oxidante, reduzido durante a reação eletroquímica (LINDEN; REDDY, 2002).

O eletrólito é o condutor iônico, que fornece o meio no qual ocorre a transferência de cargas (íons), dentro da célula, entre o anodo e o catodo. Os eletrólitos mais comuns são constituídos de soluções líquidas contendo espécies iônicas, mas há eletrólitos, menos comuns, que não são constituídos de solventes aquosos (LINDEN; REDDY, 2002; VETTER, 1967; BARD; FAULKNER, 2001).

A operação de uma célula eletroquímica na descarga (Figura 1b), ocorre, simplificada, da seguinte forma (LINDEN; REDDY, 2002):

Os elétrons na célula fluem do anodo, que é oxidado, para o catodo, onde os elétrons são transferidos e o catodo é reduzido. O circuito elétrico é completado quando, no eletrólito, ocorre o fluxo de ânions para o anodo e de cátions para o catodo.

A operação de carga (Figura 1a) em uma célula eletroquímica recarregável, ocorre da seguinte forma: A célula é ligada a uma fonte externa e o fluxo da corrente é revertido e a oxidação passa a ocorrer no eletrodo positivo, que se torna o anodo e a redução passa a ocorrer no eletrodo negativo, que se torna o catodo.

As reações químicas que ocorrem na descarga e na carga, podem ser, simplificada, expressas da seguinte forma (PALMER, 2008):

No eletrodo negativo (semi-reação de oxidação):



No eletrodo positivo (semi-reação de redução):



Reação global:



Onde: M' é a espécie química oxidada; M é a espécie química reduzida; Z é a carga do íon e o coeficiente estequiométrico do elétron e e^- é o elétron.

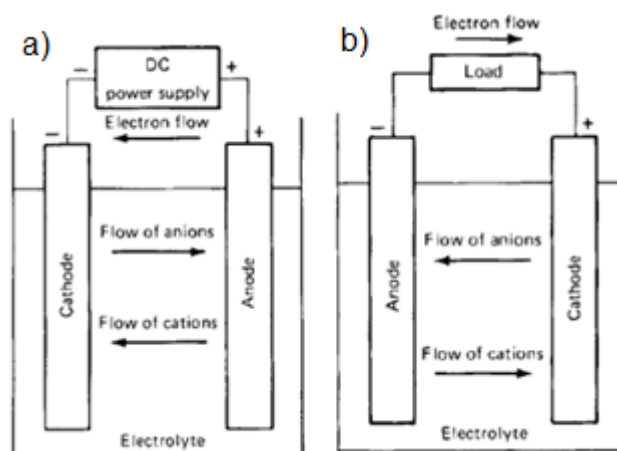


Figura 1 - Representações esquemáticas dos processos de: a) Carga e b) Descarga em uma célula eletroquímica. Fonte: REDDY *et al.* (2002), adaptado pela autora.

2.1.1. Tipos de Baterias: Secundárias e Primárias

As baterias podem ser classificadas em primárias, que são aquelas não recarregáveis, utilizadas até a exaustão e descartadas e em secundárias, que são as recarregáveis eletricamente, ou seja, podem ser restauradas à sua condição inicial de carga através de uma corrente elétrica fluindo em direção oposta ao fluxo da corrente quando a célula estava sendo descarregada. As baterias secundárias são conhecidas também como acumuladores de energia ou dispositivos de armazenamento de energia (LINDEN; REDDY, 2002; WINTER; BRODD, 2004).

2.1.1.1 Exemplos de Baterias Primárias: Célula Leclanché e Célula Alcalina de Dióxido de Manganês/Zinco

Um exemplo de bateria primária é a célula Leclanché, desenvolvida pelo engenheiro Georges-Lionel Leclanché, em 1886. Na versão atual, em sua forma cilíndrica tradicional (Figura 2), a célula Leclanché utiliza o zinco como contêiner e anodo. O dióxido de manganês é misturado com acetileno preto, molhado com o eletrólito (cloreto de amônio e/ou cloreto de zinco e água) e comprimido sob pressão para formar uma bobina (catodo). Um bastão de carbono é inserido dentro da bobina e

serve como coletor de corrente para o catodo. O separador pode ser feito de pasta de cereal molhada com o eletrólito ou de papel Kraft absorvente revestido com polímero ou amido (LINDEN; REDDY, 2002).

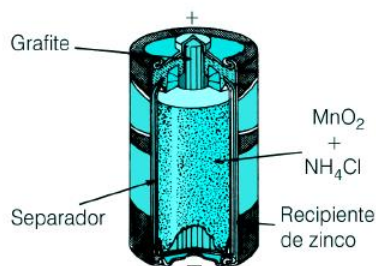


Figura 2 - Célula Leclanché na sua versão cilíndrica tradicional atual. Fonte: BOCCHI *et al.* (2000).

Outro exemplo de bateria primária é a célula alcalina de dióxido de manganês/zinco (pilha alcalina), que é uma versão modificada da célula Leclanché e possui vantagens em relação a essa, como por exemplo, maior capacidade e melhor desempenho em uma ampla variedade de condições de descarga (LINDEN; REDDY, 2002; WINTER; BRODD, 2004).

Na sua versão cilíndrica clássica (Figura 3), a célula alcalina de dióxido de manganês/zinco utiliza um contêiner de aço como coletor de corrente para o catodo. O catodo é feito de uma mistura comprimida de dióxido de manganês, carbono e outros aditivos, com nível de impureza altamente controlado em até menos que 1 ppm (parte por milhão). O catodo, que possui o formato de um cilindro oco, é posicionado dentro do contêiner de aço, em contato próximo com a superfície interna desse. Dentro do cilindro oco (catodo) são colocadas camadas de material separador. E dentro das camadas de material separador, encontra-se o anodo (zinco em pó), que faz contato com outro coletor de corrente. O eletrólito é uma solução aquosa concentrada de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) contendo óxido de zinco. O nome alcalina provem da utilização do eletrólito alcalino (LINDEN; REDDY, 2002; WINTER; BRODD, 2004).



Figura 3 - Célula alcalina dióxido de manganês/zinco. Fonte: BOCCHI *et al.* (2000).

2.1.1.2 Exemplos de Baterias Secundárias: Bateria de Íons de Lítio e Bateria de Níquel/Cádmio

Um exemplo de bateria secundária é a bateria de íons de lítio (Figura 4), que é constituída, nos seus eletrodos positivo e negativo, por compostos de intercalação, que são compostos de estrutura aberta, que permitam a saída e a entrada dos íons de lítio, os quais são permutados entre os eletrodos positivo e negativo. O catodo é formado, comumente, de um óxido metálico, disposto atômica e molecularmente em camadas, tal como o óxido de cobalto litiado (LiCoO_2) ou de um material com estrutura atômica tunelada, tal como o óxido de manganês litiado (LiMn_2O_4). O catodo está sobre uma folha de alumínio, que funciona como coletor de corrente. O eletrodo negativo é, comumente, formado de grafite, disposto atômica e molecularmente em camadas, sobre um outro coletor de corrente, feito de cobre. Nos processos de carga e descarga, os íons de lítio são inseridos e extraídos dos espaços intersticiais entre as camadas atômicas dos materiais ativos. Os eletrólitos utilizados em uma bateria de íon de lítio podem ser líquidos (soluções de sais de lítio em solventes orgânicos, comumente, carbonatos), em forma de gel, poliméricos e cerâmicos (LINDEN; REDDY, 2002; BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000; BECK; RÜETSCHI, 1999).

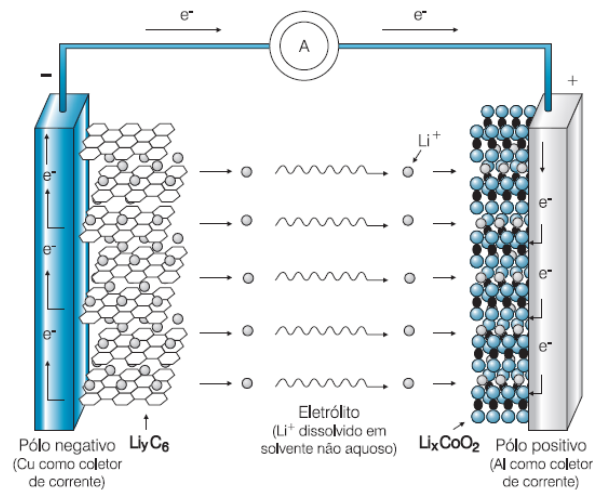


Figura 4 - Célula de íons de lítio. Fonte: BOCHIO *et al.* (2000).

Outro exemplo de bateria secundária é a bateria de níquel/cádmio, que em sua versão moderna e mais clássica, é constituída de hidróxido de níquel misturado com grafite e outros aditivos compostos de bário ou cobalto, no eletrodo positivo. O eletrodo negativo é preparado de hidróxido de cádmio ou óxido de cádmio misturados com ferro ou compostos de ferro e, algumas vezes, níquel. O eletrólito consiste em uma solução aquosa de hidróxido de potássio com fração mássica entre 20% e 28%. Tem ampla aplicação industrial (ferrovias, telecomunicações, fornecimento de energia em casos emergenciais, etc) e foi utilizada até mesmo para aplicações espaciais e militares (LINDEN; REDDY, 2002; BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

É dentro do contexto das baterias secundárias que se encontram, também, as baterias chumbo-ácido.

2.2. Baterias Chumbo-Ácido

2.2.1. Baterias Chumbo-Ácido: História

O físico francês N. Gautherot, em 1801, havia observado o chamado “fluxo de corrente secundária”, ou seja, uma corrente obtida na direção oposta à corrente de uma carga realizada anteriormente. Dois anos mais tarde, na Alemanha, Johann Ritter relatou resultados com um grande número de diferentes sistemas de eletrodos “secundários”. O oficial médico alemão Wilhelm Sinsteden, em 1854, fez uma série de experimentos com eletrodos de chumbo imersos em ácido sulfúrico e descobriu que eram liberadas grandes correntes “secundárias” desses eletrodos. De 1836 a 1843, De la Rive havia investigado o dióxido de chumbo como eletrodo positivo em células primárias em ácido sulfúrico.

O nascimento da bateria chumbo-ácido, contudo, deve-se ao físico francês Gaston Planté, que em 1859, estudando o fenômeno da polarização entre dois eletrodos imersos em uma solução aquosa diluída de ácido sulfúrico, utilizando diferentes materiais como eletrodos, observou que dependendo do tipo de material usado, as células ficavam polarizadas em diferentes níveis, quando a corrente elétrica fluía através dos eletrodos, e assim, as células tornavam-se geradoras de corrente reversa (polarização). Planté chegou à conclusão de que a corrente secundária (como era chamada) que fluía através dos eletrodos de chumbo, separados por tiras de borracha e imersos em 10% de uma solução de ácido sulfúrico, era a mais alta corrente produzida e fluía por um período de tempo maior quando comparada às outras células sob teste. Essa célula com eletrodos de chumbo produzia, também, a mais alta voltagem.

Em 26 de Março de 1860, Planté demonstrou, ante a Academia Francesa de Ciências, a primeira bateria chumbo-ácido recarregável, constituída de nove células conectadas em paralelo (Figura 5), o que pode ser considerado o certificado de nascimento da bateria chumbo-ácido (RUETSCHI, 1977; PAVLOV, 2011).

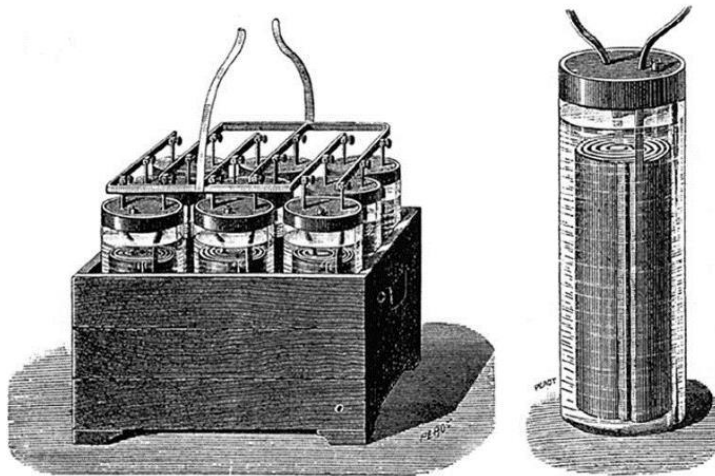


Figura 5 - Primeira bateria chumbo-ácido recarregável, constituída de nove células conectadas em paralelo. Fonte: PAVLOV (2011), adaptado pela autora.

2.2.2. Baterias Chumbo-Ácido: Elementos Gerais

A Figura 6 mostra a construção convencional de uma bateria chumbo-ácido do tipo SLI (starting, lighting, ignition), que possui os elementos gerais a todas as baterias chumbo-ácido: Grades, eletrodos, eletrólito, separador, orelha da placa, barras de conexão e terminais.

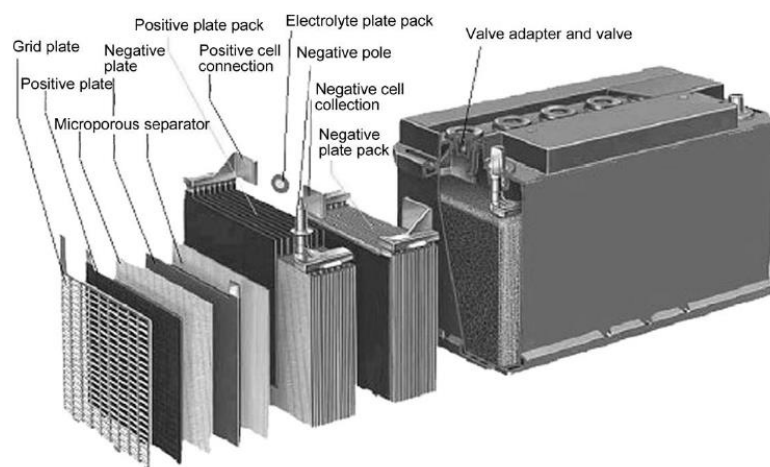


Figura 6 - Elementos de uma bateria chumbo-ácido do tipo SLI. Fonte: PAVLOV (2011).

As grades (coletores de corrente) de uma bateria chumbo-ácido podem ser formadas, dentre outros materiais, de ligas de chumbo quimicamente resistentes ao H_2SO_4 , as quais suportam mecanicamente a massa ativa e conduzem a corrente a cada ponto dessa massa ativa (PAVLOV, 2011).

O eletrodo positivo utiliza dióxido de chumbo (PbO_2) como material ativo e o eletrodo negativo utiliza chumbo metálico (Pb), contendo ambos os materiais ativos uma estrutura porosa com alta área superficial (LINDEN; REDDY, 2002).

Os eletrodos podem possuir vários desenhos. Os desenhos majoritários correspondem ao da “placa empastada” (Figura 7a), onde a pasta contendo uma mistura de PbO , H_2SO_4 e H_2O , é empastada sobre uma grade de Pb ou liga de chumbo com desenho plano, que pode ser entrelaçada ou expandida. A pasta, posteriormente, será transformada eletroquimicamente em material ativo positivo e negativo. Nesse desenho, as placas positiva e negativa são interconectadas em semi-blocos com bornes terminais provenientes de fora da célula. No caso em que se utiliza a “placa tubular” (Figura 7b), onde o pó de chumbo oxidado é colocado dentro de tubos porosos feitos de material resistente ao H_2SO_4 , esses tubos são colocados em paralelo para formar uma placa. Um fio feito de liga de chumbo é colocado no centro de cada tubo e serve como coletor de corrente. O desenho da placa tubular é alternativo somente para a placa positiva (RUETSCHI, 1977; RAND; MOSELEY, 2017; PAVLOV, 2011).

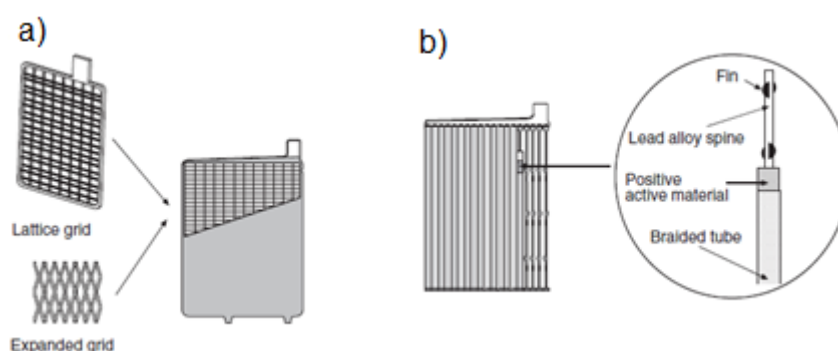


Figura 7 - Ilustração da placa empastada com: a) Grades entrelaçada e expandida e b) Placa tubular positiva. Fonte: MOSELEY *et al.* (2017), adaptado pela autora.

Em uma bateria chumbo-ácido, o termo “placa” se refere ao conjunto contendo as grades e os materiais ativos positivo (PbO_2) e negativo (Pb).

O eletrólito é uma solução de H_2SO_4 , normalmente, com gravidade específica de $1,28 \text{ g cm}^{-3}$ e consiste em aproximadamente 37% do peso total de uma bateria chumbo-ácido completamente carregada (LINDEN; REDDY, 2002).

As placas negativas e positivas são separadas por um material microporoso (separador), para que não haja contato entre ambas, o que causaria curto circuito. O separador é constituído de um material permeável aos íons e resistente ao ataque de H_2SO_4 , O_2 e H_2 , sendo esses dois últimos, produtos da decomposição da água ao final da carga da bateria (PAVLOV, 2011; BERNDT, 1997).

Cada célula de uma bateria chumbo-ácido, compreendendo os dois eletrodos, o eletrólito, o separador e os terminais é montada em um contêiner equipado com uma tampa. Essas células são conectadas em série com conectores de chumbo que ficam sobre a tampa ou através das divisórias da célula (PAVLOV, 2011).

2.2.3. Baterias Chumbo-Ácido: Classificação Quanto À Aplicação

Quanto à sua aplicação, de uma maneira geral, as baterias chumbo-ácido podem ser classificadas da seguinte forma (BODE, 1977; PAVLOV, 2011; CARNEIRO *et al.*, 2017; PALMER, 2008): Baterias SLI (starting, lighting, ignition) ou de arranque; baterias estacionárias; baterias tracionárias ou de tração e baterias com propósitos especiais.

As baterias SLI são utilizadas para iniciar um motor à combustão interna e para fornecer energia ao sistema elétrico de um veículo em casos de emergência, quando o motor não estiver funcionando.

As baterias estacionárias são, comumente, utilizadas para gerar e armazenar energia elétrica em casos emergenciais, quando as fontes principais de energia falham, em centrais de telecomunicações, centrais computacionais, hospitais, ferrovias, etc.

As baterias de tração são utilizadas quando são requeridas condições mais severas, onde há necessidade de maior potência, energia e ciclo de vida.

As baterias com propósitos especiais são utilizadas em aeronaves, submarinos, equipamento militar especial.

2.3. Baterias Chumbo-Ácido: Manufatura das Placas

Desde um ponto de vista geral, a produção de placas positivas e negativas de baterias chumbo-ácido ocorre da seguinte maneira: A pasta porosa feita da mistura de óxido de chumbo (PbO), água (H_2O) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) é aplicada às grades. Durante a preparação da pasta, sulfatos básicos são formados. As placas contendo a pasta são levadas a uma câmara que fornece condições de calor e umidade, tornando as partículas da pasta fortemente ligadas umas às outras e à superfície da grade (processo de cura). Após o processo de cura, a pasta se torna o material precursor. No processo de formação, os sulfatos básicos são convertidos eletroquimicamente em PbO_2 , o material ativo positivo (PAM) e em Pb , o material ativo negativo (NAM). O material ativo positivo pode ou não conter aditivos, mas o material ativo negativo contém aditivos específicos de sulfato de bário (BaSO_4), lignosulfonatos e material carbonoso, conhecidos como “expansores” (MAY; DAVIDSON; MONAHOV, 2018; PAVLOV, 2011).

O PbO pode ser obtido reagindo-se lingotes de chumbo com o ar em um moinho de bolas (método *ball mill*) ou reagindo, em um forno, chumbo fundido com o ar (método *Barton-pot*). O pó resultante desses processos é formado de partículas de PbO e de chumbo que não reagiu (chumbo livre) (RAND; MOSELEY, 2017).

A seguir serão apresentadas com maior detalhamento as etapas de preparação da pasta, cura, *soaking* e formação de placas.

2.3.1. Preparação da Pasta

A produção dos materiais ativos tem início com a preparação da pasta porosa. Essa pasta tem que ser capaz de fluir sob pressão, sobre a estrutura da grade e de ser mantida na grade através do processo subsequente de cura (PROUT, 1993a).

Quando água é adicionada ao óxido de chumbo ou ao pó de chumbo oxidado, inicialmente, ela hidrata as partículas de PbO e essas partículas têm as suas superfícies parcialmente cobertas com água adsorvida, chamada de “água de adesão” ou “água de adsorção” (Figura 8). Nas áreas de contato entre as partículas, a “água de cunha” é acumulada e essa forma anéis de água nos agregados das partículas parcialmente cobertas com água nas suas superfícies. Esses anéis exercem forças de coesão que mantêm as partículas unidas (Figura 8). As partículas permanecem unidas através de espaços capilares, que são preenchidos, através de forças capilares, com líquido (chamado de “água intersticial”) até uma altura definida e determinada pela secção transversal dos poros (Figura 8). Um estado de fluxo plástico, caracterizado por densidade e consistência definidas, é alcançado. Esse fluxo plástico permite que a pasta não apenas se espalhe uniformemente sobre a grade, como também, que essa pasta seja mantida na grade. O fluxo plástico possui um limite inferior e superior, sendo esse último alcançado quando adições de água à pasta tornam a adesão entre as partículas tão tênue, que se mais água for adicionada, transformará a pasta em uma lama incapaz de suportar uma forma definida. Cada tipo de óxido de chumbo possui o seu próprio limite inferior e superior de fluxo plástico (PAVLOV, 2011; BODE, 1977; PROUT, 1993a).

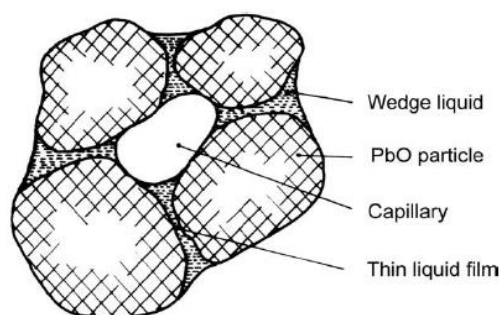


Figura 8 - Ilustração demonstrando a água de cunha, a água de adesão ou de adsorção e a água intersticial. Fonte: PAVLOV (2011).

A quantidade total de água na pasta é constituída da água que preenche os espaços, que antes continham ar; da água da solução de ácido sulfúrico adicionada à pasta e da água da reação de formação dos sulfatos básicos (PROUT, 1993a).

2.3.2. *Processo de Cura*

O processo de cura das placas possui os seguintes objetivos (PROUT, 1993a; PROUT, 1993b; NAPOLEON, 1987):

- a) A oxidação do chumbo livre (que está, inicialmente, no pó de chumbo a altas concentrações), até que esse esteja, em fração mássica, abaixo de 2%. A oxidação do chumbo livre é importante para um melhor desempenho da bateria, pois esse permanece como chumbo metálico denso, com área superficial bastante limitada nas placas negativas e o chumbo livre é relativamente inativo e contribui pouco para a desempenho da célula;
- b) O processo de secagem, o qual permite a retirada de água da pasta e a diminuição do volume dessa (essa última pode ocorrer com ou sem rachaduras, dependendo da maneira como é realizada a secagem): Esse processo está diretamente relacionado à formação dos macroporos no material precursor (ver a *subseção* 2.5.1);
- c) O ataque corrosivo à grade das placas, o qual resulta em uma forte ligação entre grade e pasta, tornando possível que as placas sejam manuseadas sem desintegração e permitindo a passagem de corrente elétrica para os materiais precursor e ativos positivo e negativo durante a carga e descarga;
- d) A formação de uma estrutura cristalina efetiva, a qual confere força adequada ao material, mantendo-o suficientemente intacto, produzindo maior ciclo de vida e desempenho na bateria e preservando, no material, uma grande área superficial exposta ao eletrólito.

Durante a mistura da pasta e o processo de cura, várias reações químicas, advindas da mistura entre PbO e a solução de H_2SO_4 , ocorrem e uma proporção significativa do PbO é convertida em um dos três sulfatos básicos, de acordo com a temperatura e a razão das massas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$: $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (1 BS ou sulfato de chumbo

monobásico), $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 BS ou sulfato de chumbo tribásico) e $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (4 BS ou sulfato de chumbo tetrabásico). Esses sulfatos básicos fortalecem o material precursor através do crescimento de redes cristalinas interligadas, as quais serão mantidas no material ativo (KITCHENS *et al.*, 1995; BURBANK, 1966).

O 1 BS e o 3 BS formam finos cristais brancos prismáticos, porém, o 1 BS é prejudicial à durabilidade do material ativo e conseqüentemente, ao desempenho da bateria, pois possui pouca força de coesão e como resultado, promove a perda de material ativo durante a formação da placa e o funcionamento da bateria. O nível de 1 BS deve ser mantido abaixo de 10% da massa. O 4 BS forma cristais grosseiros prismáticos de cor amarelo pálido (KITCHENS *et al.*, 1995; PAVLOV, 2011).

A temperatura, durante a mistura da pasta e o processo de cura, é crítica para o aparecimento da composição de fase e da morfologia adequada do material ativo para o apropriado desempenho da bateria chumbo-ácido: Temperaturas abaixo de 65 °C resultam na formação preferencial do 3 BS, enquanto que em temperaturas entre 65 °C e 76 °C, o 3 BS e o 4 BS são ambos formados e em temperaturas acima de 76 °C, o 4 BS predomina. A formação das fases cristalinas 3 BS e/ou 4 BS requer um controle preciso da temperatura durante o processo de mistura da pasta, já que durante esse processo, ocorrem reações exotérmicas e calor é gerado por fricção entre as partículas, o que eleva a temperatura da pasta e do misturador (KITCHENS *et al.*, 1995; PAVLOV, 2011).

A porcentagem da proporção em massa de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$, numa dada temperatura, é determinante para o controle da quantidade e do tamanho dos cristais de 3 BS e/ou 4 BS (KITCHENS *et al.*, 1995).

O 3 BS é o sulfato básico mais utilizado como precursor na indústria de baterias para a produção de placas positivas e negativas por causa da sua rápida e fácil formação e do tamanho e estrutura apropriados de suas partículas e aglomerados. A massa ativa obtida das pastas com 4 BS, porém, possui, nas placas positivas, um ciclo de vida maior do que aquela obtida das pastas com 3 BS. Por outro lado, a capacidade inicial de baterias utilizando o material 4 BS como precursor é baixa devido à oxidação incompleta do 4 BS para PbO_2 durante a formação da placa positiva. O 4 BS possui uma lenta oxidação e pode levar muito tempo para que haja uma completa formação

da placa positiva (PAVLOV, 2011; KITCHENS *et al.*, 1995; PAVLOV; KAPROV, 1990; TORCHEUX; VAURIJOUX; de GUIBERT, 1997).

Os problemas concernentes à baixa capacidade inicial e lenta formação também se devem a um tamanho maior das partículas de 4 BS em relação às partículas de 3 BS, o que confere às partículas de 4 BS uma menor área superficial específica, mas uma maior resistência em relação às partículas de 3 BS. As partículas maiores do 4 BS são mais fortemente interconectadas e resultam em uma rede cristalina mais rígida, o que acarreta o maior ciclo de vida da bateria (PAVLOV, 2011; KITCHENS *et al.*, 1995; PAVLOV; KAPROV, 1990; TORCHEUX; VAURIJOUX; de GUIBERT, 1997).

O problema concernente ao tamanho das partículas de 4 BS pode ser solucionado com a adição de Pb_3O_4 (chumbo vermelho) à pasta, que diminui as partículas de 4 BS, acelerando o processo de formação sem afetar o maior ciclo de vida da bateria proporcionado pelo 4 BS (PAVLOV, 2011; KITCHENS *et al.*, 1995; PAVLOV; KAPROV, 1990; TORCHEUX; VAURIJOUX; de GUIBERT, 1997).

A conversão do 3 BS e do 4 BS para PbO_2 (PAM) e Pb (NAM) é metassomática, ou seja, a forma e a distribuição dos cristais de PbO_2 e Pb serão similares à forma e à distribuição dos cristais de seus precursores (KITCHENS *et al.*, 1995; PAVLOV, 2011).

2.3.3. Soaking (Mergulho)

Depois do processo de cura das placas, essas são mergulhadas em solução de H_2SO_4 , antes que ocorra a formação. Esse processo é conhecido como *soaking* ou mergulho. O ácido sulfúrico reage com a pasta curada resultando em reações de sulfatação e hidratação, as quais afetam o processo subsequente de formação. A reação entre H_2SO_4 e a pasta curada ocorre em uma camada que se encontra entre as zonas de pasta curada e de pasta sulfatada. Com o tempo de *soaking*, essa camada de reação avança para dentro do volume da pasta curada, diminuindo-o e aumentando a zona de pasta sulfatada. Pastas curadas possuem cor amarelada (sulfatos básicos e PbO), enquanto zonas de sulfatação possuem cor acinzentada ($PbSO_4$) (DIMITROV *et al.*, 2005; PAVLOV, 2011).

Durante o *soaking*, o processo de sulfatação da pasta é fortemente influenciado pela concentração inicial da solução de H_2SO_4 e pela composição de fase das pastas curadas (3 BS e/ou 4 BS).

Resultados indicam que quanto maior a concentração inicial da solução de H_2SO_4 utilizada no *soaking*, maiores serão as mudanças provocadas nessa concentração durante o *soaking* (diminuição de concentração) devido as reações entre H_2SO_4 , PbO e os sulfatos básicos na pasta (3 BS ou 4 BS) (DIMITROV *et al.*, 2005; PAVLOV, 2011).

Dependendo da composição de fase da pasta curada (3 BS ou 4 BS) juntamente com a concentração inicial de H_2SO_4 , durante o tempo de *soaking*, há formação de fases predominantes (1 BS ou PbSO_4) (DIMITROV *et al.*, 2005).

Também, durante o tempo de *soaking*, a área superficial BET das partículas e o volume total de poros diminuem, significando que o raio médio dos poros também diminui. O efeito da sulfatação nas placas curadas é a diminuição do volume total de poros nessas e esse efeito deve-se ao maior volume molar do PbSO_4 em relação aos dos compostos presentes na pasta curada antes do *soaking* (3 BS, 4 BS, PbO e PbSO_4 em quantidade insignificante) (DIMITROV *et al.*, 2005).

A capacidade de descarga de uma bateria utilizando como precursor o 3 BS ou 4 BS, depois do *soaking*, aumenta. No caso do 4 BS, esse aumento está relacionado diretamente ao tempo de *soaking* e no caso do 3 BS, a concentração de H_2SO_4 tem maior influência do que o tempo de *soaking* (DELAHAYE-VIDAL *et al.*, 1997; DIMITROV *et al.*, 2005).

2.3.4. Formação das Placas Positiva e Negativa

Para as placas empastadas, a formação ocorre através da oxidação ou redução do PbO e dos sulfatos básicos formados durante a mistura e o processo de cura, na placa. Os compostos da placa curada não podem criar forças eletromotrizes quando as placas são agrupadas para formar uma célula. O propósito do processo de formação é converter, eletroquicamente, as pastas curadas em materiais porosos ativos, os quais estão ligados mecânica e eletricamente às grades das placas. Esses

materiais ativos são: PbO_2 na placa positiva e Pb esponjoso na placa negativa (PAVLOV, 2011; VINAL, 1955).

Há dois processos utilizados para a formação, na indústria de baterias chumbo-ácido (PAVLOV, 2011; VINAL, 1955): Tanque de formação e contêiner de formação.

No tanque de formação, as placas positivas e negativas são colocadas, alternadamente, em um tanque de formação, contendo uma solução de H_2SO_4 . As placas de polaridades iguais são conectadas umas às outras e são deixadas em *soaking* nessa solução de H_2SO_4 de 1h até 2h e, então, uma corrente de formação (I_f) é aplicada às placas. A corrente específica de formação varia entre 0,7 e 2,5 mA cm^{-2} através dos diferentes estágios do processo de formação. A duração do processo de formação pode levar de 18h até 72h, dependendo do tipo de aplicabilidade da bateria em formação. Ao final do processo, as placas são retiradas do tanque, lavadas com água para a remoção do H_2SO_4 e secadas sob condições apropriadas.

No contêiner de formação, as placas curadas, tanto positivas quanto negativas, espaçadas entre si por separadores microporosos, são montadas em grupos de placas, os quais são colocados em contêineres, dentro da bateria. Esses contêineres são preenchidos com eletrólito e depois de um período de 1h até 2h em *soaking*, a bateria é conectada a uma fonte externa, que libera uma corrente de formação às placas.

Dentro dos dois processos de formação pode haver mais dois outros processos (VINAL, 1955): Formação em duas etapas ou em uma etapa.

Na formação em duas etapas, os grupos com placas positivas e negativas são imersos, no tanque ou nos contêineres, em uma solução de H_2SO_4 de gravidade específica relativamente baixa. A carga tem início até que as placas clareiem de cor. Após isso, o tanque ou contêineres são esvaziados e preenchidos com eletrólito com gravidade específica própria para a finalização da carga.

Na formação em uma etapa, os grupos com placas positivas e negativas são imersos, no tanque ou nos contêineres, em uma única solução, mais concentrada, de H_2SO_4 . A gravidade específica inicial do eletrólito deve ser tal que, quando a formação estiver completa, o eletrólito contenha uma gravidade específica final desejada.

2.4. Baterias chumbo-ácido: Funcionamento

O processo que ocorre durante a descarga em uma bateria chumbo-ácido pode ser visualizado na Figura 9:

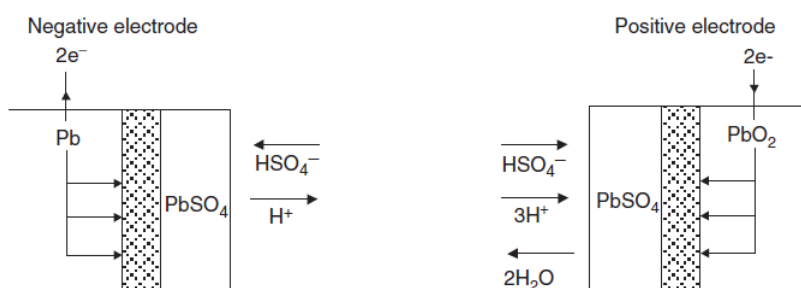


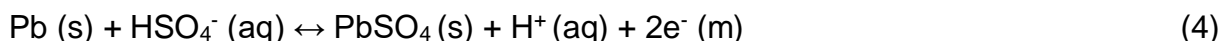
Figura 9 - Ilustração esquemática dos processos de carga e descarga nos eletrodos negativo e positivo em uma bateria chumbo-ácido. MOSELEY et al. (2017), adaptado pela autora.

Durante a descarga, os íons HSO_4^- migram para o eletrodo negativo e reagem com o chumbo para produzir PbSO_4 e íons H^+ . Essa reação libera dois elétrons e dá origem a um excesso de elétrons no eletrodo positivo e a uma deficiência de elétrons no eletrodo negativo. Os elétrons chegam até o eletrodo positivo através de um circuito externo.

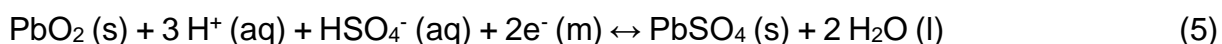
No eletrodo positivo, o chumbo de PbO_2 é também convertido a PbSO_4 , ao mesmo tempo em que H_2O é formada. O produto PbSO_4 se desenvolve progressivamente em quantidades iguais em ambas as polaridades, concomitantemente a uma redução na concentração da solução do eletrólito. Em ambos os eletrodos um condutor sólido de elétrons (PbO_2 no eletrodo positivo e Pb no eletrodo negativo) reage com ácido sulfúrico, formando um produto sólido não condutor: PbSO_4 . As duas reações de descarga são acompanhadas por um aumento de volume da fase sólida dos eletrodos (RAND; MOSELEY, 2017, págs. 97-98).

As reações de carga e descarga que ocorrem na célula chumbo-ácido são expressas da seguinte forma (RAND; MOSELEY, 2017, pág. 98):

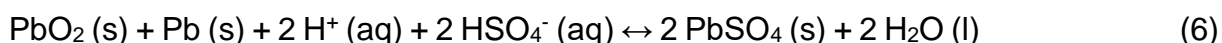
Eletrodo negativo:



Eletrodo positivo:



Reação global:



A capacidade disponível de descarga, principalmente a altas correntes, é limitada na placa positiva pela condutividade eletrônica do material ativo positivo e/ou pela difusão de ácido através dos poros: a porosidade do material positivo vai influenciar na corrente de descarga através da limitação da velocidade de difusão do eletrólito que pode penetrar no interior dos poros no material ativo. E na placa negativa, a capacidade disponível de descarga é limitada pelo processo de sulfatação, decorrente de uma distribuição não uniforme do produto de descarga (PbSO_4) no eletrodo. Em ambos os eletrodos há uma má utilização de seus materiais ativos. (MOSELEY, 1997, 2009).

Um eletrodo com alta porosidade e uma grande distribuição de volume de poros pode dar bons resultados em condição de altas correntes de descarga, mas uma porosidade muito alta afeta a rigidez do material, diminuindo-a, por causa da fraca adesão entre as partículas, resultando em perda de material ativo. Com a perda de material ativo, há a redução do ciclo de vida da bateria. Dessa forma, é preferível o uso de um material ativo com porosidade menor para manter um ciclo de vida maior (FERG; LOYSON; RUST, 2005).

2.5. Baterias chumbo-ácido: Macroporosidade

Um corpo poroso é constituído por uma estrutura sólida que é cortada transversalmente por um sistema tridimensional de capilares interconectados ou de vazios intermediários, os quais são uniformemente distribuídos através do interior da massa. Esses capilares ou poros, que formam o volume vazio da massa, possuem

secções transversais que mudam em forma e tamanho através da espessura da placa ou eletrodo. Essas secções podem ser descritas por “um diâmetro poroso médio”. Esse diâmetro poroso determina o transporte de massa (fluxo e transferência) através do sistema poroso (BODE, 1977).

Esses vazios são classificados da seguinte forma (FERG; LOYSON; RUST, 2005; BODE, 1977):

Microporos, com diâmetro médio de até 2 nm; macroporos, com diâmetro médio maior do que 50 nm e mesoporos, que possuem diâmetro médio entre 2 e 50 nm. Todos esses contribuem para a porosidade total.

Os macroporos formam a maior fração de vazios no material ativo dos eletrodos, sendo responsáveis pelo transporte de massa pelo sistema poroso e sendo, as suas superfícies, o local, além do interior do material, das reações químicas de carga e descarga no material ativo positivo (D’ALKAINE; BRITO, 2009). Os mesoporos formam uma fração menor da porosidade total e compreendem rachaduras e fissuras na estrutura do material ativo. Os microporos formam uma percentagem muito pequena do material ativo na bateria chumbo-ácido (FERG; LOYSON; RUST, 2005; BODE, 1977).

A importância da porosidade no material ativo está ligada à disponibilidade dos sítios do material ativo para que as reações químicas ocorram e à facilidade com a qual o eletrólito pode acessar esses sítios ativos. Dentro desse contexto, é importante salientar que o desempenho de uma célula é determinado também pela sua densidade, tamanho de poros e porosidade (FERG; LOYSON; RUST, 2005; PROUT, 1993a).

A porosidade de um material está relacionada à densidade desse. A densidade pode ser classificada da seguinte forma (FERG; LOYSON; RUST, 2005; BODE, 1977):

a) Densidade real ou absoluta – Quando o volume sólido da pasta é medido, excluindo-se o volume dos vazios ou poros. A densidade real pode ser expressa pela seguinte equação (BODE, 1977):

$$\rho_r = \frac{m_p}{V_s} \quad (7)$$

Onde: ρ_r é a densidade real ou absoluta; m_p é a massa da pasta e V_s é o volume do sólido na pasta.

b) Densidade aparente – Quando o volume sólido, juntamente com o volume dos poros, são medidos na pasta. A densidade aparente pode ser expressa pela seguinte equação (BODE, 1977):

$$\rho_a = \frac{m_p}{V_s + V_v} \text{ ou } \rho_a = \frac{m_p}{V_a} \quad (8)$$

Onde: ρ_a é a densidade aparente; m_p é a massa da pasta; V_s é o volume do sólido na pasta; V_v é o volume de vazios ou volume de poros na pasta e V_a é o volume aparente da pasta, obtido através da soma $V_s + V_v$.

A porosidade total da pasta pode ser encontrada através da seguinte equação (BODE, 1977):

$$\varphi_p = \frac{V_v}{V_s + V_v} \text{ ou } \varphi_p = \frac{V_v}{V_a} \quad (9)$$

Onde: φ_p é a porosidade total da pasta; V_v é o volume de vazios ou de poros da pasta; V_s é o volume sólido da pasta e V_a é o volume aparente da pasta.

2.5.1. Formação de Poros no Material Precursor

É na secagem das placas, através da perda de “água intersticial”, a qual ocorre durante o processo de cura, que o corpo poroso, no material precursor, é formado.

Há um momento, durante a preparação da pasta, com as adições subsequentes de água ao PbO, no qual essa água preenche completamente os espaços intersticiais (“água intersticial”), que se encontram entre as partículas de PbO e que antes estavam preenchidos com ar. Depois que o ar é substituído pela água, a pasta possui a sua máxima densidade aparente. Nesse momento, a pasta está saturada de líquido (BODE, 1977; PROUT, 1993a).

Quando uma pasta saturada de líquido vai para o processo de cura, ocorre a secagem da placa e essa é transformada em um corpo poroso através de duas etapas:

Na primeira etapa, no final do processo de cura, parte da “água intersticial” é evaporada pela secagem e ocorre um encolhimento (*shrinkage*) com a saída de água e a diminuição no volume aparente da placa (BODE, 1977).

Com o encolhimento ou a diminuição no volume da placa, as partículas do material precursor ligam-se umas às outras com o maior número possível de pontos de contato, pois a “água de cunha” é a primeira a ser evaporada no processo de secagem. A densidade real máxima da placa é alcançada no final dessa primeira etapa (BODE, 1977).

Na segunda etapa, a evaporação de mais “água intersticial” não produz mudanças no volume da placa, mas produz a formação dos poros nessa. São esses poros que determinam a porosidade nas placas ainda não formadas (BODE, 1977).

2.5.2. *Estrutura de Poros nas Placas Formadas*

Durante o processo de formação das placas, ocorrem mudanças no volume, na densidade e porosidade do material ativo positivo e negativo.

O PbSO_4 é consideravelmente menos denso do que o PbO_2 (PAM) e o Pb esponjoso (NAM) e assim, no processo de formação, os poros das placas são abertos e isso permite que o eletrólito entre em contato com o material que se encontra no interior da placa (VINAL, 1955).

A porosidade que as placas adquirem durante o processo de formação é importante em todos os processos subsequentes da bateria (VINAL, 1955).

2.5.3. *Estrutura de Poros do Material Ativo Positivo (PAM)*

O menor bloco de construção na estrutura do PAM é uma partícula de PbO_2 . Quando essas partículas se interconectam, de tal forma que as suas bordas individuais se tornam dificilmente visíveis, um aglomerado é formado. Quando esses aglomerados e partículas se interconectam, eles formam os agregados ou ramos, que contém

microporos entre si (Figura 10). Assim, as partículas de PbO_2 , os agregados e os microporos formam a microestrutura do PAM.

A superfície dos agregados deve ser altamente porosa, contendo microporos com grande superfície, pois serão nesses microporos que as reações eletroquímicas e químicas ocorrerão. Se a superfície dos agregados é apenas ligeiramente porosa, com microporos contendo pequena superfície, uma camada membranosa superficial se forma produzindo a desaceleração da velocidade das reações químicas e eletroquímicas nesses agregados ou fazendo com que essas reações ocorram apenas em alguns sítios desses agregados. Assim, a utilização do PAM para a geração de corrente será restringida e a capacidade nas placas positivas diminuirá, o que mostra que a porosidade da superfície dos agregados do PAM exerce influência sobre o desempenho da bateria (PAVLOV, 2011; PAVLOV; BASHTAVELOVA, 1984).

Um grande número de agregados se interconectam e formam um esqueleto ou massa porosa, que está conectada à grade da placa através de uma interface. Os macroporos são formados entre os ramos desse esqueleto (Figura 10) e são utilizados para o fluxo de íons (H^+ e SO_4^-) e água. Dependendo do raio desses macroporos, ácido e água obtêm acesso aos agregados, no interior da placa.

Cristais e partículas de 3 BS, 4 BS, PbO e PbSO_4 serão convertidos em aglomerados e agregados, que formarão a estrutura macroporosa no PAM. O tipo de macroestrutura formada no PAM depende do tamanho dos cristais na placa curada. Diferentes tipos de macroestruturas serão formadas, as quais evoluirão durante a carga e a descarga, diminuindo ou aumentando a densidade do PAM (PAVLOV, 2011; PAVLOV; BASHTAVELOVA, 1984).

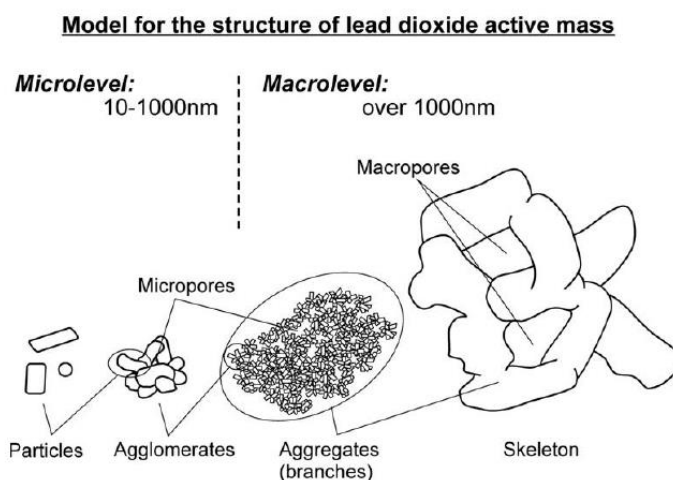


Figura 10 - Modelo do material ativo positivo de uma bateria chumbo-ácido em seus níveis macro e micro. Fonte: PAVLOV (2011).

2.5.4. Estrutura de Poros do Material Ativo Negativo (NAM)

Durante a formação das placas negativas, ocorrem mudanças na distribuição do volume de poros, tanto nas camadas superficiais, como no interior da placa. O volume molar aumenta durante as reações de sulfatação e diminui durante a redução eletroquímica dos compostos de chumbo para chumbo (Figura 11).

Reaction		Relative Volume Change vs. Initial Product (%)
Starting Product	End Product	
PbO	Pb	-23
	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+60
	PbSO_4	+100
$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pb	-52
	PbSO_4	+23
PbSO_4	Pb	-60

Figura 11 - Quadro demonstrando a mudança de volume durante a formação da placa negativa de uma bateria chumbo-ácido. Fonte: PAVLOV (2011).

Antes da formação, o raio médio de poros em uma placa negativa varia entre 0,1 e 0,3 μm e depois da formação, esse raio varia de 0,6 até 4 μm (macroporos). Durante o primeiro estágio de formação (6h de formação), o volume total de poros diminui

levemente, o que indica que a velocidade de reação de formação do PbSO_4 é maior do que a de Pb. Depois de 8h de formação, a formação de Pb se torna dominante em ambas as camadas superficiais e no interior da placa negativa, enquanto a velocidade da reação de sulfatação diminui bruscamente. Depois de 14h de formação, o volume total e o raio médio de poros aumentam. Isso indica que o sistema poroso no NAM depende do grau de sulfatação durante os estágios de formação da placa negativa (PAVLOV, 2011).

2.6. Macroporosidade: Técnicas de Caracterização

A caracterização dos poros, em determinados materiais, pode ser alcançada por diferentes técnicas. Entre elas, há as técnicas de adsorção de gás (área BET, por exemplo), porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), porosimetria de água ou absorção de água e análise de imagens (MEV, por exemplo) (GALLÉ, 2001).

2.6.1. Porosimetria de Água ou Absorção de Água

Amostras secas ou umedecidas, de dimensões e peso conhecidos previamente, são imersas em recipientes contendo água destilada, até serem completamente cobertas, à temperatura ambiente, por um tempo de 30 min, no qual ocorre a absorção de água e o ar é substituído pela água entre as partículas da amostra. Depois de 30 min de imersão, as amostras são removidas da água e pesadas de 1 em 1 min, durante 30 min (WILSON; CARTER; HOFF, 1999; DE SOUZA; SILVA, 2014; GALVANO, 2017).

A porosidade das amostras pode ser obtida através da equação (9), onde V_v é encontrado através do volume de água ($V_{\text{H}_2\text{O}}$), que teoricamente preenche totalmente os poros que antes continham ar (BODE, 1977). Chama-se a atenção para o fato de que esse teste provavelmente seja uma amostra apenas dos poros maiores (mesoporos e macroporos) do material, já que não há pressão suficiente para que a água penetre em poros menores (microporos) (PALMER, 2008).

2.6.2. Método Brunauer, Emmett, Teller (BET)

A área superficial de um material é o meio pelo qual esse material interage com o ambiente exterior. Essa pode ser criada por redução do tamanho das partículas desse material (tornando esse poroso, por exemplo), ou destruída através de altas temperaturas (derretimento do material, por exemplo) (NADERI, 2015).

Uma das propriedades de superfície de alto interesse na ciência dos materiais diz respeito à área superficial disponível para a adsorção de moléculas de gás.

A adsorção superficial é a quantidade acumulada de um adsorbato ou um soluto em uma interface. Essa pode ocorrer através da fisissorção, onde as atrações intermoleculares entre moléculas de um gás e a superfície do material consistem apenas em interações físicas; e da quimissorção, onde essas interações ocorrem através de ligação química (NADERI, 2015).

No método BET, a amostra é preparada, através da remoção de gases e vapores (desgasificação), que podem estar quimicamente ou fisicamente adsorvidos na superfície dessa. A desgasificação é alcançada aplicando-se vácuo à amostra ou purgando essa em um fluxo de gás inerte e seco. Depois de preparada a amostra, ocorre a adsorção física dessa (sob vácuo), com um gás inerte usado como adsorbato, à temperatura próxima ao ponto de ebulição desse gás (77 K para o nitrogênio, por exemplo). A quantidade adsorvida é descrita através de uma isoterma de adsorção, a qual é uma função da quantidade adsorvida versus a pressão parcial do gás a uma temperatura constante. O método pode ser usado para determinar a área superficial específica, a presença de poros, o volume e a distribuição de tamanho desses (NADERI, 2015; BERTI; PORTO, 2016).

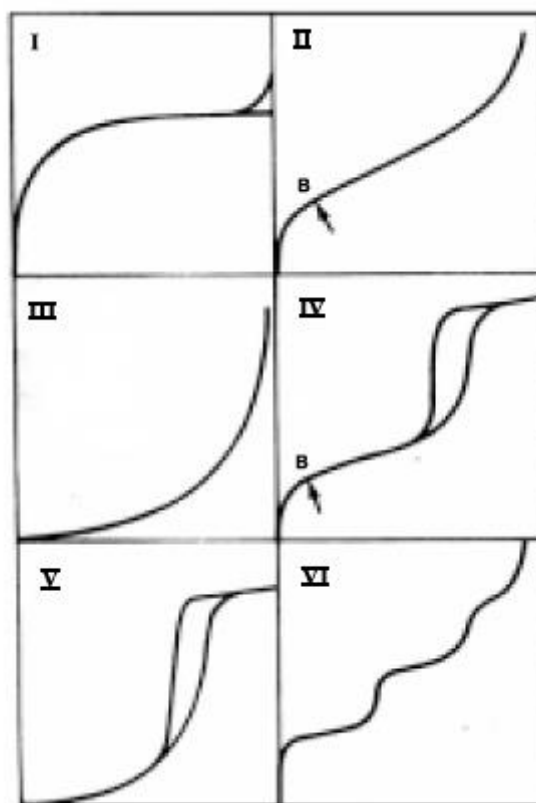


Figura 12 – Seis tipos de isothermas de adsorção comumente observadas no método BET.
Fonte: TEIXEIRA *et al.* (2001).

Da Figura 12, a isoterma do Tipo I significa um sólido com microporosidade, enquanto a isoterma do tipo II significa um sólido não poroso e a do tipo IV significa um sólido de poros razoavelmente grandes (meso e/ou macroporos). As isothermas do tipo III e V significam sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido e a isoterma do tipo VI significa um sólido não poroso com superfície quase uniforme (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

2.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na MEV, um feixe de elétrons, altamente energético, é focalizado na amostra através de lentes magnéticas, e a amostra é varrida pelo feixe. Da interação entre a amostra e o feixe de elétrons, forma-se uma imagem sobre uma chapa fotográfica ou em uma

câmera especial com dispositivo de carga acoplada (CCD) (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

Diferentes resultados podem ser obtidos da interação entre amostra e feixe: Parte do feixe de elétrons não sofre espalhamento e sua energia total é mantida. Mas a maior parte do feixe interage com a amostra, sofrendo desvios em sua direção e perdendo parte de sua energia. A maior parte dessa energia é transformada em calor na amostra, mas outros eventos também ocorrem com essa energia: São chamados de “efeitos secundários”, que incluem a emissão de raios-X característicos (o que permite o acoplamento entre a técnica de MEV com a técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia – EDS), elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Todos esses são detectados fora da amostra (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

A MEV pode fornecer informações sobre topografia, morfologia e composição (se acoplada a um EDS) da amostra analisada. Essa, por sua vez, deve ser capaz de suportar o feixe de elétrons e a atmosfera da câmara de alto vácuo do microscópio, além de ser eletricamente condutiva. No caso de amostras não condutivas, é necessário cobrir a superfície da amostra com uma fina camada de um material condutivo (ouro, por exemplo). A amostra deve conter, também, um formato de filme fino, com espessura de 30 a 50 nm (no máximo 100 nm) ou uma espessura que seja transparente a elétrons sobre um substrato (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

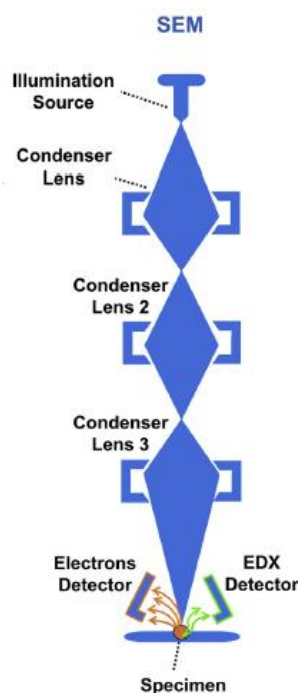


Figura 13 - Ilustração esquemática de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Fonte: GIRÃO *et al.* (2017), adaptado pela autora.

2.6.4. Difração de Raios-X (DRX)

Em um sólido cristalino, os átomos estão dispostos em um arranjo regular com espaçamento entre os átomos da ordem de 1 nm. Sendo assim, um cristal pode servir como uma espécie de rede de difração para raios-X, onde um feixe de raios-X é espalhado (absorvido e reemitido) pelos átomos individuais de um cristal e as ondas espalhadas formam uma figura de interferência (YOUNG; FREEDMAN, 2009). As ondas espalhadas por átomos em um dado plano produzem interferência construtiva quando o ângulo de incidência do feixe de raios-X (θ_i) é igual ao ângulo de espalhamento da onda (θ_e) e quando a diferença de caminho entre as ondas espalhadas por átomos adjacentes em planos diferentes é um número inteiro de comprimentos de onda, satisfazendo a condição de Bragg (YOUNG; FREEDMAN, 2009):

$$2d \cdot \sin\theta = m\lambda \quad (10)$$

Onde: d é a distância entre planos adjacentes; θ é θ_i ou θ_e ; $2d.\text{sen}\theta$ é a diferença de caminho entre as ondas espalhadas; m é um número inteiro e λ é um comprimento de onda.

Uma técnica usual de difração de raios-X se utiliza de um feixe monocromático de raios-X que incide sobre uma amostra pulverizada. Essa amostra é constituída de cristais, os quais possuem átomos que espalham a radiação incidente. Um difratômetro é utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorrem o espalhamento pela amostra. Um difratograma é então produzido, esse consiste em um gráfico que mostra a intensidade de um feixe espalhado em função de 2θ , onde θ é o ângulo de espalhamento da radiação. Um dos principais empregos da difração de raios-X é a determinação da estrutura cristalina, que é única para cada composto químico, mas também podem ser obtidos o tamanho e a geometria da célula unitária de cada cristal e o arranjo dos átomos no interior dessa célula (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi estudar 2 fatores que influenciam na macroporosidade das miniplacas empastadas de baterias chumbo-ácido e estabelecer como esses fatores a influenciam. São eles: A quantidade de água no material precursor e ativo positivo e o tempo de *soaking* no material precursor.

3.1.1. *Objetivos Específicos*

Com o objetivo de estudar a influência da quantidade de água na pasta e do tempo de *soaking* na macroporosidade de miniplacas empastadas e estabelecer de que forma esses fatores influenciam nessa macroporosidade, foram variadas as frações mássicas de água na confecção da pasta e os tempos de *soaking* das miniplacas.

Os materiais precursor e ativo positivo de cada miniplaca, nas variações mencionadas acima, foram analisados pelos testes de macroporosidade através da absorção de água com o objetivo de se obter a sua macroporosidade total e foram caracterizados pelas técnicas de MEV para sua análise morfológica e de DRX para análise das suas fases cristalinas. Os materiais precursor sem *soaking* e ativo positivo foram caracterizados pelo método BET para análise da sua área superficial específica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação do Pó de Chumbo e Confecção de Minigrades

O PbO e as grades utilizados neste trabalho foram oferecidos pela empresa Rondopar Energia Acumulada LTDA. O PbO foi deixado em contato direto com o ar para que ocorresse o máximo de oxidação, a qual pode ser vista a olho nu através da mudança de cor do pó de chumbo de esverdeado claro para amarelado (Figura 14). Para que ocorresse uma oxidação mais uniforme no pó de chumbo, esse foi colocado em uma bandeja de polietileno, com dimensões de 28 cm x 42 cm x 7,5 cm, tapada com papel filme de PVC. Foram feitos pequenos buracos por todo o papel filme para que o ar entrasse mais uniformemente pela bandeja.



Figura 14 - Oxidação do pó de chumbo. Fonte: Própria Autora.

As minigrades de dimensões médias de 4,17 cm x 1,91 cm, foram confeccionadas a partir de grades maiores de dimensões 14 cm x 12 cm (Figura 15). Todas as grades e o PbO utilizados nas confecções das miniplacas vieram de um mesmo lote.



Figura 15 - Minigrades confeccionadas de uma grade de bateria chumbo-ácido. São produzidas 4 minigrades a partir de uma grade maior. Fonte: Própria Autora.

4.1.1. *Produção, Empaste e Cura das Miniplacas*

Antes da preparação da pasta, todas as minigrades foram pesadas em uma balança analítica e numeradas.

A Figura 16 mostra, esquematicamente, os processos de preparação da pasta, empaste da minigrade e cura da miniplaca.

A pasta, à base de H_2O e PbO , foi produzida através da adição lenta e manual de água destilada, contida em uma bureta apoiada por um suporte universal, a 100 g de pó de chumbo oxidado, contido em um recipiente de polietileno. A cada 2 cm^3 de água destilada adicionada ao PbO , era realizada uma pausa na queda de água no recipiente e ocorria a mistura, à temperatura ambiente, com um bastão de madeira. Esse processo foi realizado até que a pasta adquirisse a consistência e a textura desejadas. Logo após a preparação da pasta, essa foi empastada manualmente, através de uma espátula, sobre a grade, que foi posicionada em uma superfície de madeira coberta com papel jornal umedecido com água destilada, a fim de evitar a aderência da pasta à superfície de madeira.

Após o empaste, as grades empastadas foram pesadas em uma balança analítica e levadas para uma câmara de cura, que pode ser vista na Figura 17, confeccionada com um material polimérico (20 L). A câmara continha água destilada ao fundo, um

termostato contendo um sensor, o qual ficava dentro da água, num nível próximo a sua superfície superior, para o controle da temperatura e uma resistência, também dentro da água, localizada ao fundo da câmara, para o aquecimento da água quando a temperatura próxima à superfície superior dessa ficasse abaixo de 35 °C. A umidade relativa média da câmara era de 100% e a sua temperatura média era de 35°C. Na parte superior da câmara, foram colocados suportes confeccionados de fios resistentes para que as miniplacas empastadas ficassem suspensas durante todo o processo de cura. Essas miniplacas eram penduradas por fios resistentes amarrados aos suportes. Esses fios não eram todos de mesmo tamanho, de forma que algumas miniplacas ficavam mais próximas da superfície superior de água enquanto outras ficavam mais distantes.

As placas permaneceram durante 7 dias na câmara de cura. Após o processo de cura, as placas foram novamente pesadas em uma balança analítica e embrulhadas em papel Kraft umedecido com água destilada e depois foram armazenadas em um recipiente polimérico, também umedecido, para que permanecessem úmidas e não rachassem, o que, caso ocorresse, causaria aumento nas medidas de macroporosidade.

Os valores das massas das minigrades, miniplacas após o empaste e miniplacas após a cura podem ser conferidos no Apêndice A.

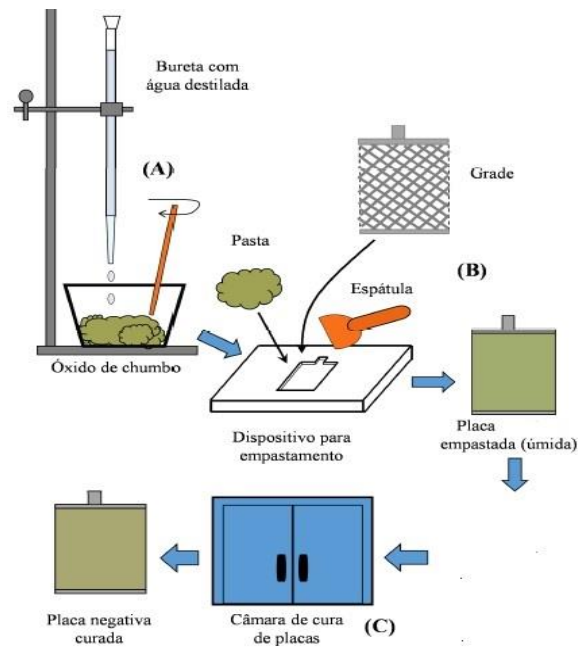


Figura 16 - Figura esquemática demonstrando (A) a preparação da pasta, (B) o empaste e (C) o processo de cura. Fonte: TSURUMAKI (2015), adaptado pela autora.



Figura 17 - Câmara de cura: a) Visão exterior frontal e b) Visão interior superior. Fonte: Própria Autora.

4.1.2 Processo de Formação das Placas Positivas

O processo de formação das miniplacas positivas ocorreu em recipientes de acrílico, de formato cúbico, com dimensões de 7,58 cm x 7,72 cm x 5,36 cm, preenchidos com solução de H_2SO_4 de 1 mol L^{-1} .

Foram imersas, em cada recipiente contendo H_2SO_4 , 3 placas curadas, com distância de aproximadamente 1 cm entre si.

A placa do meio era o eletrodo de trabalho: Um eletrodo de trabalho positivo era circundado por 2 eletrodos negativos (contraeletrodos) (n/p/n) (Figura 18).

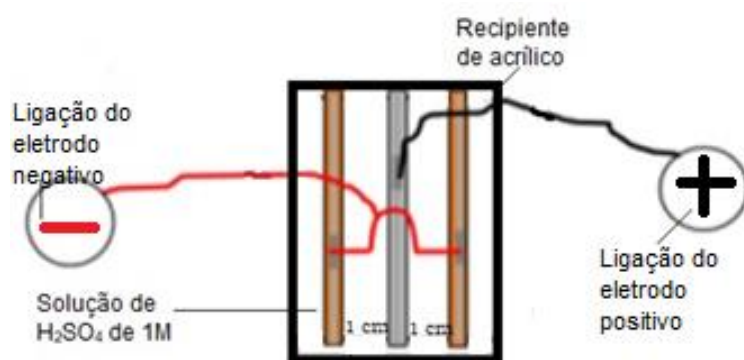


Figura 18 - Ilustração demonstrando o esquema (p/n/p) para a formação do eletrodo de trabalho positivo. Fonte: TSURUMAKI (2015), adaptado pela autora.

Depois da imersão das placas curadas em eletrólito, uma densidade de corrente elétrica constante de 5 mA cm^{-2} era aplicada às miniplacas, que estavam ligadas, através de um circuito externo, a uma fonte externa. Levando-se em consideração as dimensões médias de cada miniplaca e as suas duas áreas, uma corrente constante de aproximadamente 70 mA foi utilizada na formação das miniplacas positivas. Uma menor corrente de formação foi aplicada (a corrente para 2 áreas de aproximadamente 8 cm^2 deveria ser de 80 mA) porque a intensidade de corrente possuía pequenas oscilações ao longo do tempo e uma corrente acima de 80 mA seria utilizada, em sua maior parte, para as reações paralelas de evolução de H_2 no eletrodo

negativo e evolução de O_2 no eletrodo positivo e não para a reação de formação. A intensidade de corrente era monitorada por um multímetro conectado, através de um circuito, à fonte no polo positivo e à placa positiva. As placas foram deixadas em formação durante um pouco mais de 48 h. Pb esponjoso foi formado no contraeletrodo negativo e PbO_2 foi formado no eletrodo de trabalho positivo.

4.2. Influência da Quantidade de Água na Macroporosidade

4.2.1. *Produção, Empaste e Cura das Miniplacas*

A produção das pastas, o empaste e a cura das miniplacas, seguiram os procedimentos descritos na *subseção 4.1.1*. Na produção das pastas, variou-se a fração mássica de água em 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14% e 15%. Foram confeccionadas 30 miniplacas para as frações mássicas de 9%, 10% e 11%, 28 miniplacas para a fração mássica de 12%, 26 miniplacas para as frações mássicas de 8%, 13% e 15% e 11 miniplacas para a fração mássica de 14%. Em momento posterior aos primeiros resultados de macroporosidade do material precursor, devido ao comportamento diferenciado das miniplacas nas frações mássicas de 11% e 13% em relação às demais miniplacas das outras frações mássicas, foram confeccionadas mais 8 miniplacas para as frações mássicas de 11% e 13%, totalizando 223 miniplacas confeccionadas para essas medidas. Como a câmara de cura possuía um espaço reduzido (máximo de 60 miniplacas, mas com contato entre as miniplacas, o que não era desejado), eram produzidas por semana, apenas as miniplacas de duas frações mássicas.

As miniplacas de determinada fração mássica eram produzidas ao longo de 1 dia, sendo que metade delas era produzida na parte da manhã enquanto a outra metade era produzida na parte da tarde ou da noite. 100 g de PbO eram utilizados para a fabricação de 12 miniplacas, em média.

Durante o processo de empaste das miniplacas (que ocorria ao longo de 2h para cada pasta formada com 100 g de PbO), em cada fração mássica, observou-se que com o passar do tempo (depois de 1h, geralmente), um maior conteúdo de água era evaporado da pasta, essa ficava mais endurecida e uma maior pressão tinha que ser exercida no empaste para que a pasta aderisse à minigrade. No início do empaste (antes de 1h, geralmente), uma menor pressão era exercida no empaste, pois a pasta continha elevado grau de umidade. As miniplacas empastadas depois de 1h, obtinham um aspecto mais seco e continham algumas rachaduras na superfície. As miniplacas empastadas antes de 1h, obtinham um aspecto mais molhado e eram lisas na superfície. O mesmo processo ocorria em relação ao empastamento nas diferentes frações mássicas de água. As pressões exercidas no empaste eram maiores nas miniplacas com frações mássicas menores e menores no empastamento das miniplacas com frações mássicas maiores. Sendo que as maiores pressões foram exercidas durante o empastamento das miniplacas contendo 8% de água na pasta e as menores pressões durante o empastamento das miniplacas contendo 15% de água na pasta. Da Figura 19 é possível observar as diferenças físicas, como umidade e textura, entre as pastas de 8% e 15% de água.



Figura 19 - a) Pasta produzida com 8% de água adicionada à 100 g de PbO e b) Pasta produzida com 15% de água adicionada à 100 g de PbO. Fonte: Própria Autora.

Depois da cura, as miniplacas fabricadas na parte da manhã eram embrulhadas e guardadas em um recipiente de polietileno umedecido e as miniplacas fabricadas na parte da tarde/noite eram guardadas em outro recipiente de polietileno umedecido, com as mesmas dimensões e formato do primeiro. Os testes realizados se utilizaram dessas miniplacas confeccionadas em tempos diferentes e guardadas em recipientes separados.

Os valores das frações mássicas de água adicionadas a cada 100 g de PbO foram obtidos através da equação (WILSON; CARTER; HOFF, 1999; DE SOUZA; SILVA, 2014; GALVANO, 2017):

$$\%_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{água}} + m_{\text{pó de chumbo}}} \times 100\% \quad (11)$$

A equação acima pode ser reajustada para:

$$m_{\text{água}} = \frac{\%_{\text{água}} \cdot m_{\text{pó de chumbo}}}{(1 - \%_{\text{água}})} \quad (12)$$

O volume de água necessário para certa fração mássica de água foi obtido através da equação (12) combinada com a equação (13):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (13)$$

A Tabela 1 mostra os valores dos volumes de água adicionados à pasta para cada fração mássica:

Tabela 1 - Volume de H₂O adicionado à 100 g de PbO em cada fração mássica de acordo com a fórmula (12) em conjunto com a (13).

Fração Mássica (%)	Volume de H ₂ O (mL)
8	8,7
9	9,9
10	11,1
11	12,4
12	13,6
13	14,9
14	16,3
15	17,6

Fonte: Própria Autora.

4.2.2. Formação das Mini-placas Positivas

A formação das mini-placas seguiu os procedimentos descritos na *subseção 4.1.2*. Para cada fração mássica de água, 3 placas curadas eram postas em formação. Tanto o eletrodo de trabalho (mini-placa positiva) quanto os contraeletrodos que o circundavam (mini-placas negativas) eram de mesma fração mássica. Como o teste de macroporosidade por absorção de água foi realizado em triplicata, foram utilizadas 9 mini-placas curadas para a formação em cada fração mássica de água, totalizando 72 mini-placas formadas, sendo que apenas as mini-placas positivas foram usadas nos testes de macroporosidade.

As mini-placas contendo o material ativo positivo, após a sua formação e antes dos testes de macroporosidade, foram lavadas em água destilada para a retirada do H₂SO₄. Para isso, cada mini-placa foi imersa em um becker de vidro contendo água

destilada, durante 30 min, e após esse tempo, foi medida a solução do becker com um pHmetro. Esse procedimento foi repetido até que o pH da solução no becker fosse igual ao pH da água destilada.

4.3. Influência do Tempo de *Soaking* na Macroporosidade

A produção das pastas, o empaste e a cura das miniplacas, seguiram os procedimentos descritos na *subseção 4.1.1*. Foram confeccionadas 34 miniplacas na fração mássica de 10% para os testes de *soaking*. Esses testes foram realizados apenas para miniplacas não formadas.

As miniplacas foram deixadas em mergulho em beckers de vidro contendo aproximadamente 60 mL de solução H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Três dessas miniplacas foram deixadas em mergulho por 1h, 3 no tempo de 2h, 3 no tempo de 4h e 3 no tempo de 8h. Antes das miniplacas serem mergulhadas em H_2SO_4 , essas eram colocadas em uma estufa, à temperatura média de 50 °C, pelo tempo de 1h e logo após, deixadas no dessecador até o alcance da temperatura ambiente, o que ocorria com poucos minutos. Esse procedimento de secagem foi testado para outras miniplacas e demonstrou-se efetivo, de modo que as miniplacas secadas por esse processo obtinham variação de massa desprezível com o passar dos dias (em torno de 0,002 g). Tal procedimento foi realizado apenas para as miniplacas usadas nos testes de *soaking*, que precisavam estar secas para que o H_2SO_4 entrasse mais efetivamente nos poros. Após os mergulhos em tempos determinados, as miniplacas foram imersas em beckers contendo água destilada para a retirada de H_2SO_4 . O pH da solução do becker foi medido através de um pHmetro após 30 min de imersão em água. Esse procedimento foi repetido até que o pH da solução do becker fosse igual ao pH da água destilada.

4.4. Teste de Macroporosidade por Absorção de Água

Tanto as miniplacas contendo material precursor quanto as miniplacas contendo material ativo positivo, em cada fração mássica e tempo de *soaking*, passaram pelo teste de macroporosidade por absorção de água descrito na *subseção 2.6.1*. O teste foi realizado em triplicata.

A Tabela 2 mostra a identificação das miniplacas formadas e não formadas, seus conteúdos de água e suas massas de material precursor. A seleção das miniplacas foi realizada pela quantidade de material precursor contido na placa, valor obtido pela diferença entre a massa da miniplaca após a cura e a massa da minigrade. Foram selecionadas miniplacas com quantidades aproximadas de material precursor.

Tabela 2 – Identificação das miniplacas, seus conteúdos de água e suas massas. *Miniplacas não formadas, #Miniplacas formadas positivamente e 'Miniplacas confeccionadas *a posteriore*.

Fração Mássica de H ₂ O (%)	Números das Miniplacas	Massas de Material Precursor nas Miniplacas (g)
8	6-16-17*	4,749-4,705-4,487*
	9-12-22#	5,016-5,230-5,123#
9	2-4-11*	4,739-4,797-4,828*
	5-10-16#	4,958-5,110-5,073#
10	4-8-15*	4,826-4,844-4,824*
	6-19-23#	4,793-5,186-5,333#
11	4-5-6-8-17*	4,485-4,679-4,838-4,644-4,850*
	2'-4'-5'*	4,111'-4,301'-4,234'*
	1'-3'-7'#	4,662'-4,182'-4,517'#
12	2-3-10*	4,743-4,688-4,863*
	11-21-28#	5,221-5,127-4,765#
13	5-6-8-10-16*	4,535-4,758-4,782-4,704-4,526*
	3'-5'-8'*	4,273'-4,128'-4,431'*
	1'-4'-7'#	3,396'-4,726'-5,591'#

14	1-2-4*	4,665-4,691-4,720*
	3-9-10 [#]	5,734-4,984-5,658 [#]
15	2-8-9*	4,474-4,618-4,766*
	7-10-23 [#]	5,030-4,646-5,289 [#]

Fonte: Própria Autora.

Buscaram-se as massas de material precursor utilizadas no teste de macroporosidade para as miniplacas não formadas com variações de até 0,500 g para mais ou para menos em relação ao valor de 4,500 g. Para as massas de material precursor utilizadas nas miniplacas que seriam posteriormente formadas positivamente, buscaram-se variações de até 0,500 g para mais ou para menos em relação ao valor de 5,000 g. Essa meta não foi totalmente alcançada para todas as miniplacas nas frações mássicas de 11%, 13% e 14%, devido ao fato de que essas miniplacas foram confeccionadas em quantidades muito menores (8 miniplacas de 11%, 8 miniplacas de 13% e 11 miniplacas de 14%) por falta de material disponível, o que acarretou problemas com a reprodutibilidade das massas. Assim, as miniplacas confeccionadas nessas frações de água nem sempre obtiveram as massas de material precursor dentro dos padrões desejados.

A Tabela 3 mostra a identificação das miniplacas não formadas, que passaram pelo *soaking*, seus tempos de mergulho e suas massas de material precursor. A seleção dessas miniplacas também foi realizada pela quantidade de material precursor contido na miniplaca.

Tabela 3 – Identificação das miniplacas, seus tempos de *soaking* e suas massas. *Miniplacas não formadas.

Tempo de <i>Soaking</i> (h)	Números das Miniplacas	Massas de Material Precursor nas Miniplacas (g)
1	30-32-33*	4,611-4,855-4,386
2	4-20-34*	4,869-4,110-4,468
4	12-16-24*	4,786-4,214-4,326

8

15-17-22*

4,749-4,146-4,777

 Fonte: Própria Autora.

Buscaram-se as massas de material precursor utilizadas no teste de macroporosidade para as miniplacas não formadas com variações de até 0,500 g para mais ou para menos em relação ao valor de 4,500 g, resultado alcançado para todas as miniplacas selecionadas.

O método de absorção de água forneceu, para cada miniplaca, uma região linear no gráfico do decaimento da massa da miniplaca em relação ao tempo. Pelo método de extrapolação da região linear no gráfico foi possível obter a massa da pasta molhada no tempo de zero segundo. Para isso foi utilizado o programa *Origin*. Os pontos no intervalo de 6 a 30 minutos foram selecionados, formando uma reta que era extrapolada pelo programa até ao ponto de zero segundo. A massa da placa saturada de água foi obtida do valor do intercepto no gráfico. Os pontos selecionados iniciavam nos 6 minutos porque, em média, era a partir desse tempo que a evaporação de água nos poros se mostrava constante. Nos primeiros minutos ocorria escorrimento de água da superfície das miniplacas, o que gerava queda abrupta de massa. Esse escorrimento foi negligenciado para os cálculos. A Figura 20 mostra um exemplo de extrapolação da região linear para a miniplaca de número 2 na fração mássica de 12% de água. Os testes de absorção de água realizados para cada miniplaca podem ser conferidos no Apêndice B.

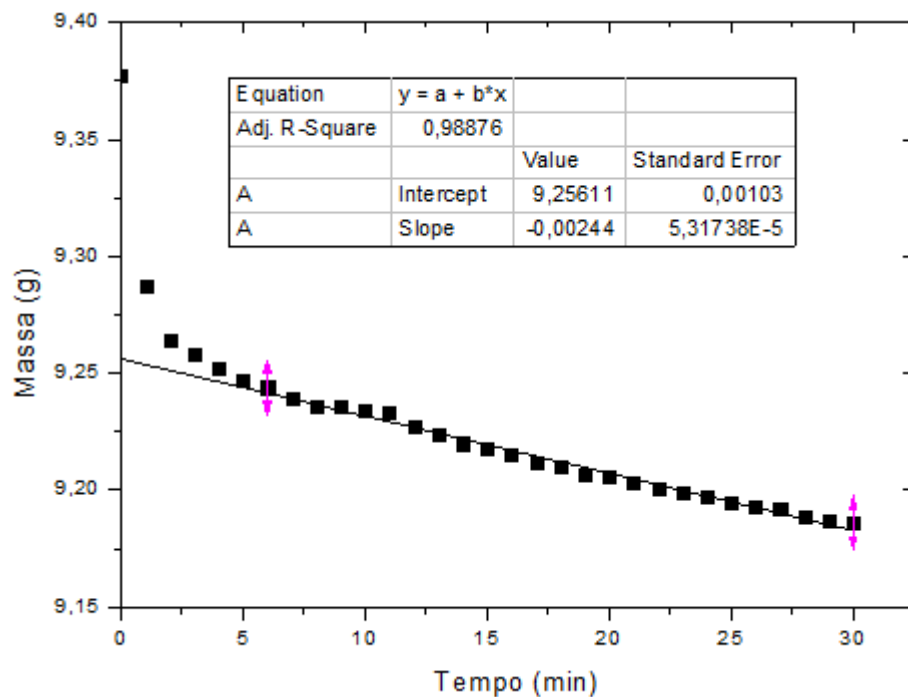


Figura 20 - Extrapolação da região linear no gráfico de decaimento da massa com o tempo realizada pelo programa *Origin*. Fonte: Própria Autora.

Após o teste de macroporosidade, as miniplacas foram deixadas no dessecador por, em média, 5 dias e depois foram novamente pesadas em uma balança analítica.

A massa de água na pasta foi encontrada pela diferença entre a massa molhada (miniplaca molhada), no tempo zero segundo e da massa da pasta seca (miniplaca seca), após a miniplaca permanecer alguns dias no dessecador (WILSON; CARTER; HOFF, 1999; DE SOUZA; SILVA, 2014; GALVANO, 2017):

$$m_{\text{água}} = m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}} \quad (14)$$

Para determinar a massa da pasta seca, foi encontrada a diferença entre a massa da pasta seca e a massa da minigrade, pesada antes do processo de empastamento (WILSON; CARTER; HOFF, 1999; DE SOUZA; SILVA, 2014; GALVANO, 2017):

$$m_{\text{pasta}} = m_{\text{seca}} - m_{\text{grade}} \quad (15)$$

Para o cálculo da macroporosidade no material precursor, a equação (9), em conjunto com as equações (13), (14) e (15) passa a ser (WILSON; CARTER; HOFF, 1999; GALVANO, 2017):

$$\%_{\text{poros}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}}{\rho_{\text{água}}} \right)}{\left(\frac{m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}}{\rho_{\text{água}}} \right) + \left(\frac{m_{\text{seca}} - m_{\text{grade}}}{\rho_{\text{PbO}}} \right)} \times 100\% \quad (16)$$

A macroporosidade do material ativo positivo foi encontrada reescrevendo a equação (16) da seguinte maneira (WILSON; CARTER; HOFF, 1999; GALVANO, 2017):

$$\%_{\text{poros,MP}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}}{\rho_{\text{água}}} \right)}{\left(\frac{m_{\text{molhada}} - m_{\text{seca}}}{\rho_{\text{água}}} \right) + \left(\frac{m_{\text{seca}} - m_{\text{grade}}}{\rho_{\text{PbO}_2}} \right)} \times 100\% \quad (17)$$

4.5. Técnicas de Caracterização

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o propósito de se observar a morfologia e possíveis mudanças nessa, foi utilizada a técnica MEV para o estudo dos materiais precursores com e sem *soaking* e do material ativo positivo.

A técnica descrita na *subseção* 2.6.3 foi aplicada utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM-6610LV, acoplado a um EDS (Figura 21a) que se encontra no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) do Departamento de Morfologia da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) em Maruípe/Vitória-ES.

Antes de serem analisadas pelo MEV, as amostras (Figura 21c) passaram por um metalizador, modelo DENTON VACUUM DESK V (Figura 21b), que cobria as superfícies das amostras com ouro, tornando-as condutoras (Figura 21d).



Figura 21 - a) Microscópio Eletrônico de Varredura, b) Metalizador, c) Amostras colocadas para metalização e d) Amostras metalizadas. Fonte: Própria Autora.

4.5.2. Difração de Raios X (DRX)

Com o propósito de se observar as fases cristalinas e possíveis mudanças nessas, foi utilizada a técnica de DRX para o estudo dos materiais precursores com e sem *soaking* e do material ativo positivo.

A técnica de DRX foi aplicada pelo difratômetro de raios X Bruker D8-Discover Davinci, que se encontra no Sistema de Laboratórios em Nanotecnologias (sisNANO) no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV) em Viçosa/MG.

As medidas foram feitas utilizando um tubo de raios-x com alvo de Cobre, radiação K-alfa, com comprimento de onda de 1,5418 angstroms com passo de 0,05 graus, 1 segundo por passo.

Para a determinação de 2θ foi utilizado o programa *Origin*, o programa *Match! 2*, o banco de dados da *American Mineralogist Crystal Structure* (AMCS) e os dados encontrados em PAVLOV, 2011.

As amostras foram obtidas retirando-se o material precursor ou o material ativo positivo das minigrades e macerando-os com gral e pistilo de porcelana até que virassem pó. Foram utilizados 3 grals e pistilos diferentes: Um para os materiais precursores contendo diferentes concentrações de água, um para os materiais positivos contendo diferentes concentrações de água e um para os materiais precursores utilizados em diferentes tempos de *soaking*. Após cada maceração, o gral e o pistilo eram lavados e deixados na estufa, a 50 °C por 30 min, para a secagem. Após isso, eram reutilizados.

Os grãos advindos do material macerado foram peneirados e os que foram selecionados estavam entre 80 a 150 *mesh*.

4.5.3. Área Superficial BET

Com o propósito de se observar a área superficial específica e possíveis mudanças nessa, foi utilizada a técnica BET nos materiais precursor sem *soaking* e material ativo positivo.

A técnica BET foi aplicada através da adsorção de nitrogênio, à temperatura de 77 K, no equipamento Micromeritics ASAP 2020 PLUS, que se encontra no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) do Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) em Ituiutaba/MG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Pó de Chumbo (Material Inicial)

A macroporosidade nas placas de bateria chumbo-ácido depende também da composição das fases e do método de produção (*ball mill* ou *Barton-pot*) do material inicial (pó de chumbo) (KAO, 1996; CORINO, L. *et al.*, 1985; YONGLANG; HUAN, 2008; PAVLOV, 2011; BODE, 1977). Diante disso, fez-se necessário o uso das técnicas de DRX e MEV para a caracterização do PbO utilizado na confecção da pasta neste trabalho.

A Figura 22 mostra o difratograma do pó de chumbo utilizado no preparo da pasta para as miniplacas.

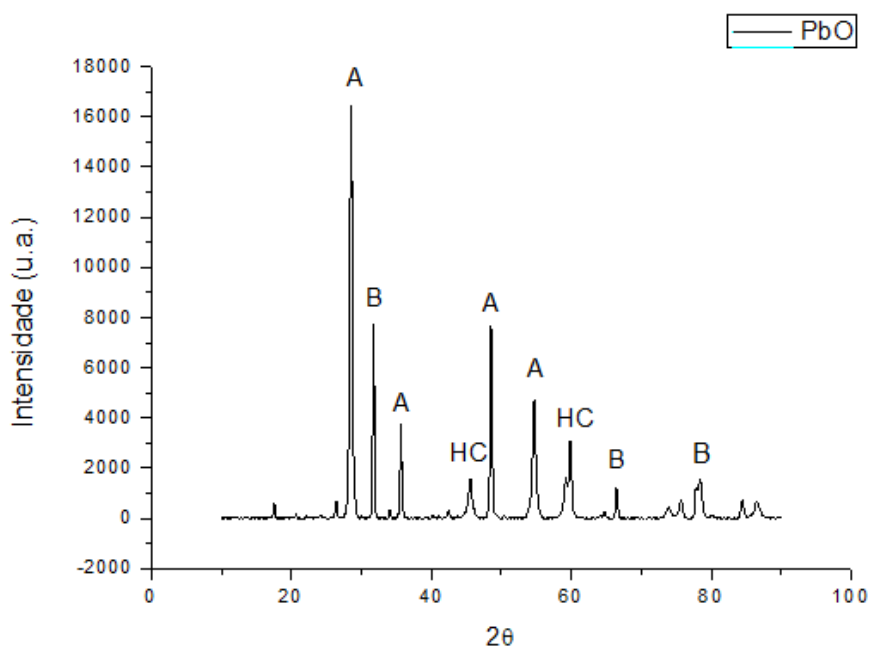
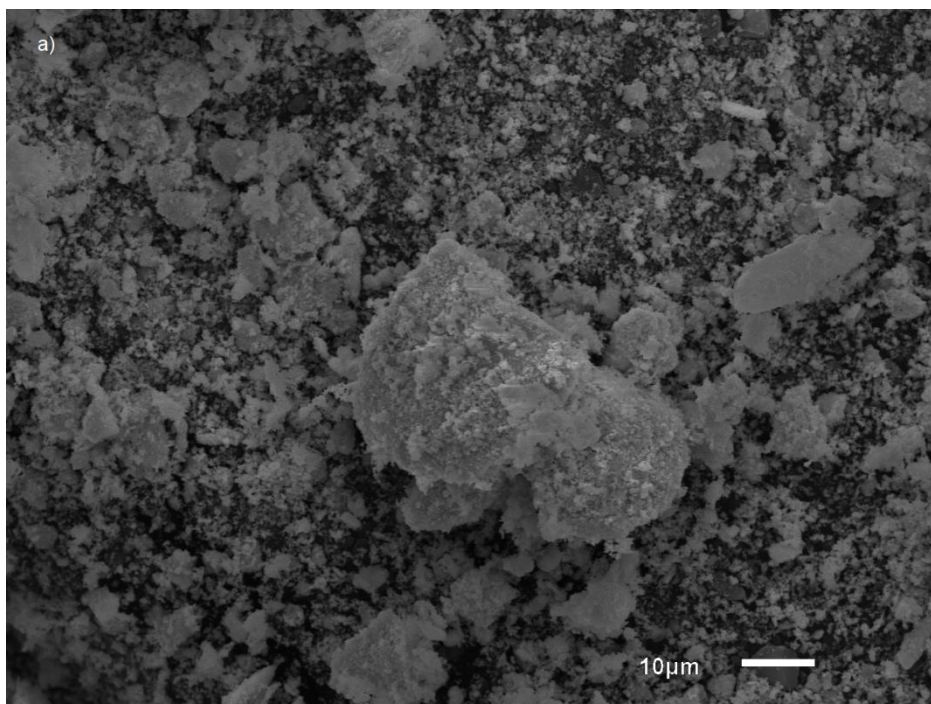


Figura 22 - Difratograma do pó de chumbo. A - Óxido de Chumbo Tetragonal (α -PbO), B - Chumbo Vermelho ou Minium (Pb_3O_4) e HC – Hidrocerussita ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$). Fonte: Própria Autora.

O pó de chumbo utilizado na preparação da pasta é constituído principalmente de Óxido de chumbo tetragonal ($2\theta = 28,6^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $35,7^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $48,6^\circ$ [PAVLOV, 2011]), chumbo vermelho ($2\theta = 31,8^\circ$ [PAVLOV, 2011]) e hidrocerussita ($2\theta = 54,75^\circ$ [PAVALOV, 2011]), essa última fase devida à hidratação e carbonatação do óxido de chumbo. Mais sobre essa fase será dito nas *subseções* 5.2.2 e 5.3.2.

A Figura 23 mostra as micrografias do pó de chumbo utilizado na confecção da pasta.



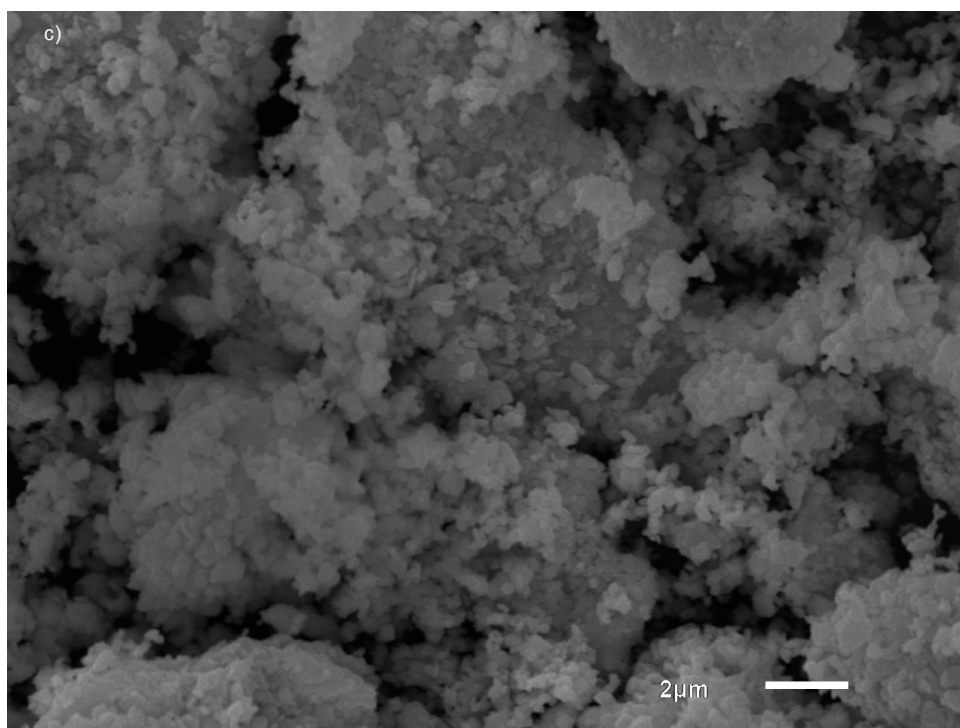
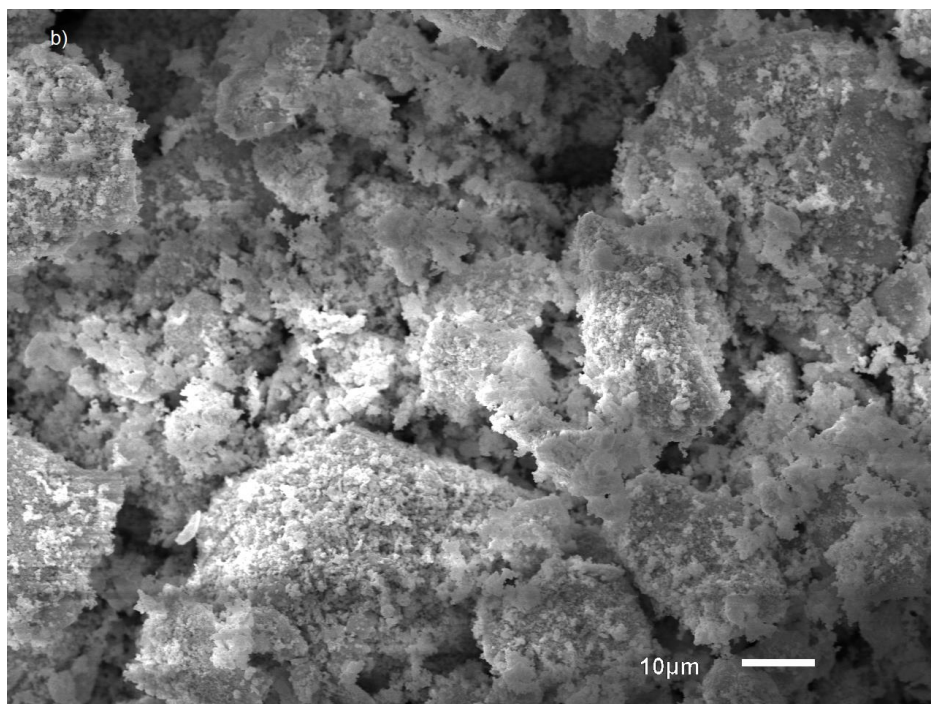


Figura 23 - Micrografias do pó de chumbo oxidado: a), b) Agregados de partículas de chumbo, com formatos e tamanhos variados, cobertos com partículas de óxido e c) Amplificação de uma micrografia mostrando mais detalhadamente as partículas de óxido cobrindo as superfícies dos agregados de chumbo. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 23 pode-se observar pequenas partículas de óxido cobrindo agregados de partículas de chumbo, com formatos e tamanhos variados, alguns possuindo mais do que 10 μm de diâmetro (Figuras 23a e 23b). A Figura 23c mostra a amplificação de uma micrografia contendo agregados de partículas de chumbo, onde é possível observar, mais detalhadamente, pequenas partículas de óxido cobrindo as superfícies dos agregados.

Das características morfológicas observadas nas micrografias, é possível concluir que esse pó de chumbo foi fabricado pelo método *ball mill*, pois os agregados de partículas de chumbo produzidos no método *Barton-pot* são arredondados e menores em tamanho e os agregados produzidos pelo método *ball mill* são maiores e possuem formatos variados (para comparar as morfologias, ver PAVLOV, 2011, págs 230 e 234).

5.2. Influência da Quantidade de Água na Macroporosidade

Tendo em vista que a quantidade de água na confecção da pasta de baterias chumbo-ácido, a composição de fase dos materiais precursor e ativo positivo, a transformação eletroquímica do primeiro nesse último, influenciam na porosidade das placas empastadas dessas baterias, tornou-se necessário a utilização das técnicas de absorção de água para a obtenção da porosidade total das placas com material precursor e com material ativo positivo; de DRX para a obtenção das fases cristalinas nesses materiais e de MEV para a obtenção das modificações morfológicas entre um material e outro (KAO, 1996; PAVLOV, 2011; BODE, 1977; YEH, *et al.*, 2001).

Com o objetivo de obter uma possível relação entre macroporosidade e área superficial e entre essa última e quantidade de água na pasta, foi realizada a técnica BET. A relação entre macroporosidade e área superficial, bem como a sua interpretação, ainda não é bem esclarecida pela literatura de baterias chumbo-ácido (FERG, *et al.*, 2005; PAVLOV, 2011; D'ALKAINE; BRITO, 2009).

5.2.1. Testes de Macroporosidade por Absorção de Água

A Figura 24 mostra as macroporosidades individuais das miniplacas não formadas selecionadas em cada fração mássica de água. As miniplacas A, B e C vieram de um conjunto de 8 miniplacas refeitas *a posteriore* para as concentrações de 11% e 13% de água. Para mais detalhes sobre os dados para obtenção da macroporosidade, conferir os Apêndices A e B.

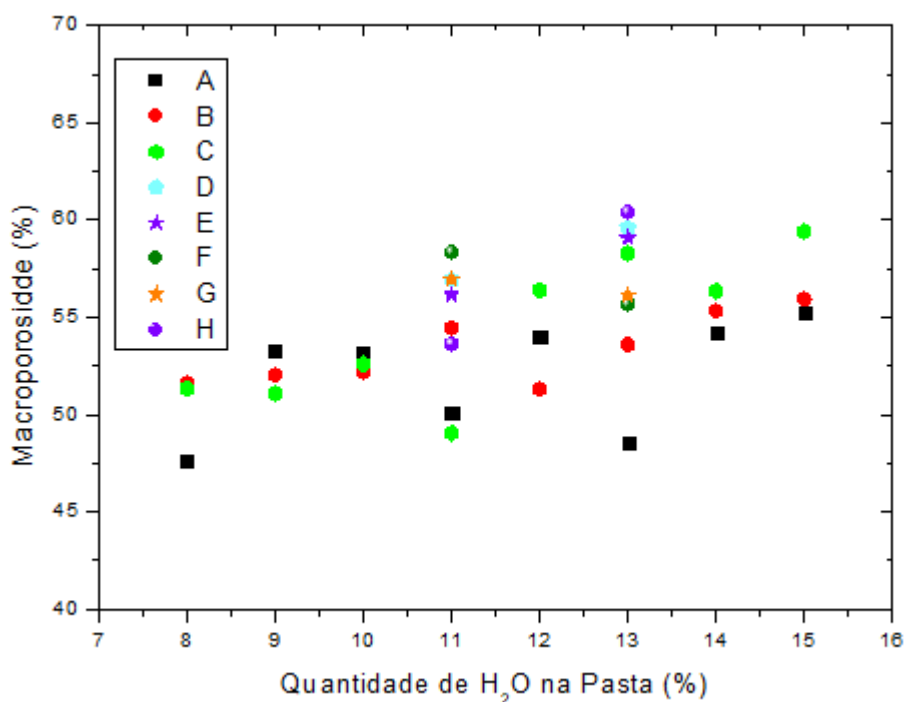


Figura 24 - Macroporosidades individuais do material precursor em cada fração mássica de água. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 24 é possível observar que as miniplacas para uma mesma fração mássica não obtêm os mesmos valores de macroporosidade, possuindo, em algumas frações mássicas, uma variação de menos de 1% entre si, enquanto em outras frações mássicas essa variação chegou a quase 10%.

Da Tabela 4 é possível observar as macroporosidades médias para cada fração mássica, sendo que as médias das miniplacas de 11 e 13% feitas *a posteriore* foram obtidas separadamente das miniplacas de 11 e 13% confeccionadas em momento anterior.

Tabela 4 - Macroporosidade média para o material precursor em cada fração mássica de água. *Média das miniplacas confeccionadas *a posteriore*.

Fração Mássica de Água (%)	Macroporosidade Média do Material Precursor (%)
8	$50,18 \pm 2,23$
9	$52,13 \pm 1,11$
10	$52,65 \pm 0,49$
11	$56,40 \pm 1,73$ $51,21^* \pm 2,86^*$
12	$53,91 \pm 2,54$
13	$58,17 \pm 2,14$ $53,49^* \pm 4,85^*$
14	$55,30 \pm 1,06$
15	$56,87 \pm 2,22$

Fonte: Própria Autora.

Na Figura 25 é possível observar a curva demonstrando a relação entre as macroporosidades médias e as frações mássicas de água para as miniplacas não formadas.

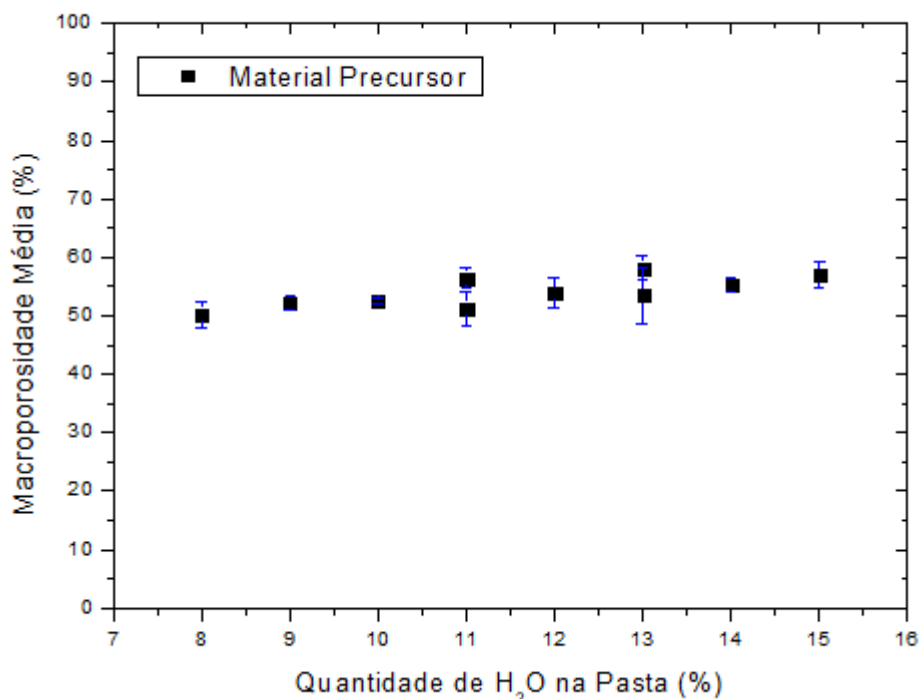


Figura 25 - Gráfico demonstrando a relação entre macroporosidade média e quantidade de água adicionada à pasta no material precursor. Fonte: Própria Autora.

A Figura 25 mostra a razão pela qual foram refeitas novas miniplacas para as concentrações de 11 e 13%. A relação entre macroporosidade média e conteúdo de água nessas concentrações não seguiu o comportamento geral da curva, que demonstrava uma relação aproximadamente linear. Foram realizados mais 2 testes nessas concentrações e comprovando-se que os pontos não se encaixavam no comportamento geral da curva, optou-se por refazer outras miniplacas nessas concentrações. O comportamento dos pontos nessas frações mássicas continuou em desacordo com o comportamento da curva em geral. Pensava-se ser um problema de controle nos testes de absorção de água ou na etapa de feitura da pasta, de empaste das minigrades e de cura, já que as miniplacas foram confeccionadas manualmente, o que poderia acarretar diversos erros nas várias etapas e testes. Na etapa de empaste por exemplo, há problemas com o controle de diversos parâmetros, como a pressão exercida no empaste para cada miniplaca, juntamente com o problema de

evaporação da água durante o empaste. Mas olhando-se para as macroporosidades individuais e atentando-se para o fato de que a numeração nas miniplacas indica o momento do empastamento (em um conjunto de 26 miniplacas de determinada fração mássica, por exemplo, 12 foram empastadas em determinada hora do dia e as outras doze em outra hora do dia. Dentre as 12, as de número 1 ao 5 continham mais umidade em sua pasta e as de 10 até 12, menos umidade. Iniciando-se o procedimento em outro momento do dia, as miniplacas de número 13 a 17 continham mais umidade em suas pastas em relação, principalmente, às de 20 em diante), não se encontrou, por exemplo, relação entre menor umidade na pasta e menor ou maior macroporosidade e nem mesmo relação entre maior ou menor macroporosidade e maior ou menor pressão exercida. Nas placas contendo 9% de água na pasta, por exemplo, a macroporosidade foi ficando menor com o decorrer do empaste, enquanto que na concentração de 15% ocorreu o contrário. Isso pode indicar que se há alguma relação entre macroporosidade e parâmetros que não foram controlados durante a feitura da pasta, empaste e cura da miniplaca, tais como variações na pressão exercida, variações na temperatura, a taxa de evaporação de água na pasta com o tempo, esses parâmetros parecem interferir pouco ou serem até mesmo desprezíveis.

A Figura 26 mostra as macroporosidades individuais das miniplacas formadas positivamente e selecionadas em cada fração mássica de água. Para esses testes utilizou-se, nas frações mássicas de 11 e 13%, apenas as miniplacas confeccionadas *a posteriore* como eletrodo de trabalho e miniplacas de 11 e 13% confeccionadas anteriormente foram utilizadas como contraeletrodos.

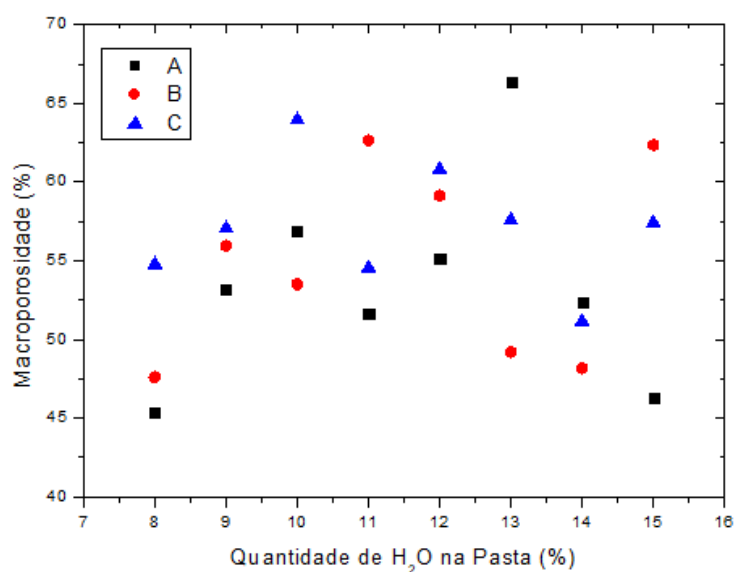


Figura 26 - Macroporosidades individuais para o material ativo positivo em cada fração mássica de água. A – Miniplaceholders utilizadas no 1º teste de macroporosidade; B – Miniplaceholders utilizadas no 2º teste de macroporosidade e C – Miniplaceholders utilizadas no 3º teste de macroporosidade. Fonte: Própria Autora.

Pode-se observar, para as miniplaceholders formadas positivamente, variações muito mais acentuadas entre as macroporosidades de uma mesma fração mássica, algumas chegando a mais de 10%.

Da Tabela 5 é possível observar as macroporosidades médias em cada fração mássica para as miniplaceholders positivamente formadas.

Tabela 5 - Macroporosidade média para o material ativo positivo em cada fração mássica de água.

Fração Mássica de Água (%)	Macroporosidade Média do Material Ativo Positivo (%)
8	49,25 ± 4,91
9	55,41 ± 1,98
10	58,12 ± 5,33
11	56,27 ± 5,70

12	$58,35 \pm 2,93$
13	$57,72 \pm 8,59$
14	$50,56 \pm 2,16$
15	$55,34 \pm 8,24$

Fonte: Própria Autora.

Da Tabela 6 é possível comparar as macroporosidades médias entre o material precursor e o material ativo positivo em cada fração mássica de água e as variações nas macroporosidades médias do material ativo positivo em relação ao material precursor.

Tabela 6 - Macroporosidades médias do material precursor e do material ativo positivo para cada fração mássica e a variação na macroporosidade média do material ativo positivo em relação ao material precursor.

Fração Mássica de Água (%)	Macroporosidade Média do Material Precursor (%)	Macroporosidade Média do Material Ativo Positivo (%)	Variação na Macroporosidade Média do Material Ativo Positivo em Relação ao Precursor (%)
8	50,18	49,25	-1,85
9	52,13	55,41	+6,29
10	52,65	58,12	+10,39
11	51,21	56,27	+9,88
12	53,91	58,35	+8,24
13	53,49	57,72	+7,9
14	55,30	50,56	-8,57
15	56,87	55,34	-2,69

Fonte: Própria Autora.

Segundo PAVLOV, 2011, a oxidação de PbO ($23,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) a PbO_2 causa um aumento de volume na fase sólida do material na miniplaca de 4% até 7%. Sendo que a oxidação a PbO_2 dos sulfatos básicos contidos no material da miniplaca, quando a pasta dessa é preparada com PbO , H_2O e H_2SO_4 , causa uma diminuição no volume da fase sólida de 15% a 34%. Esses comportamentos são consequência dos volumes molares dos materiais precursores e suas transformações em material ativo positivo com volume molar de 24,3 ou $25,15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, dependendo da sua fase cristalina. A mudança total no volume do material deve-se à composição de fase da pasta. Como a pasta utilizada neste trabalho não continha H_2SO_4 , mas era à base de PbO e H_2O , esperava-se que ocorresse o primeiro caso descrito por Pavlov: Um pequeno aumento na fase sólida do material implicaria em uma pequena diminuição nos macroporos da miniplaca positiva. No entanto, da Tabela 6, pode-se concluir que esse não foi o comportamento para a maioria das miniplacas, que sofreram, em geral, aumento na macroporosidade média em relação à macroporosidade média do material precursor.

Na Figura 27 pode-se observar as macroporosidades médias e as frações mássicas de água para as miniplacas formadas positivamente.

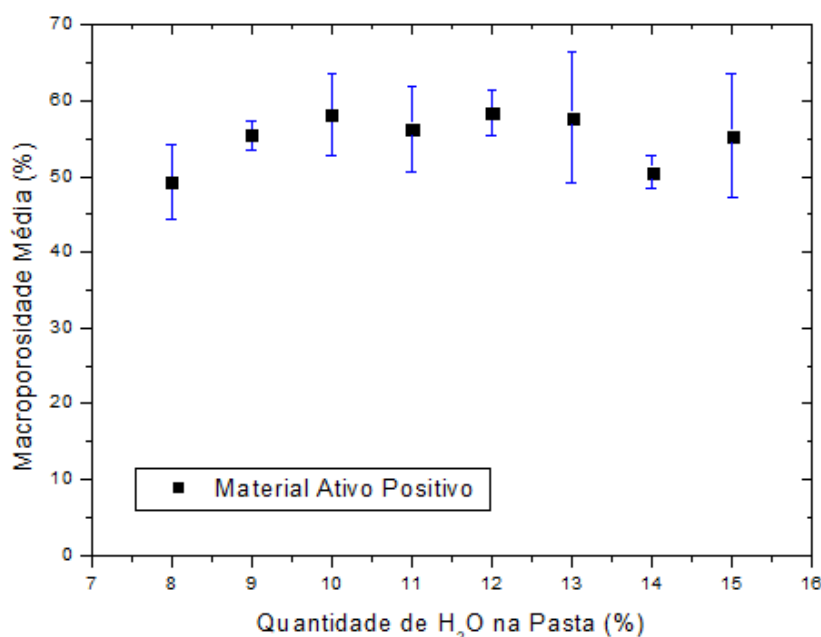


Figura 27 - Macroporosidade média para o material ativo positivo em cada fração mássica de água. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 27 parece não haver relação entre quantidade de água na pasta e macroporosidade média para o material ativo positivo, o que contraria a teoria de que a quantidade de água influencia na macroporosidade das placas empastadas, pois os macroporos são formados pela evaporação de “água intersticial” no processo de cura (BODE, 1977). Alguma relação é esperada entre conteúdo de água na pasta e macroporosidade nos materiais precursores e ativos, mesmo que se obtenha uma ligeira diminuição na macroporosidade para o material ativo positivo, pois essa mudança ocorreria para todas as miniplacas nas frações mássicas de água, mantendo a relação conteúdo de água e macroporosidade constante.

Mesmo para o material precursor, a relação entre conteúdo de água e macroporosidade se mostrou problemática, pois os pontos de 11 e 13% não seguiram o comportamento da curva e teoricamente não haveria razão para tal.

Muitos artigos enfatizam a relação entre conteúdo de água e macroporosidade, mas não demonstram que tipo de relação seria. É questão corrente na bibliografia das baterias chumbo-ácido que a quantidade de água é parâmetro formador e

influenciador da porosidade total nos materiais precursores e ativos das placas (KAO, 1996; PAVLOV, 2011, BODE, 1977; YEH, *et al.*, 2001; PROUT, 1993a).

Diante das dificuldades expostas, buscou-se um método alternativo para encontrar uma relação entre quantidade de água e macroporosidade. O método consistiu no seguinte fato:

A maior parte das miniplacas possuía uma quantidade muito próxima de material precursor, mas depois de mergulhadas por 30 min em água destilada, mostravam pesos diferenciados. Partindo-se do pressuposto de que a água absorvida preenchia os macroporos, uma maior massa no tempo zero segundo significava uma maior quantidade de macroporos na miniplaca. Assim, buscou-se a relação quantidade de água absorvida e macroporosidade para cada miniplaca.

A massa de água no tempo zero segundo foi obtida através da equação (14), utilizando-se o método de extrapolação da região linear descrito na *subseção 4.4*. E a massa seca da miniplaca foi obtida pesando-se a miniplaca após alguns dias no dessecador (testes realizados demonstraram que as miniplacas secavam dentro de 24h no dessecador, possuindo variação desprezível depois desse tempo). Foi feita uma relação do conteúdo de água, encontrada no tempo zero segundo sobre o conteúdo de massa seca para cada miniplaca, independente da fração mássica total de água utilizada na confecção da pasta. A Tabela 7 mostra essa relação para cada miniplaca não formada e formada positivamente.

Tabela 7 – Miniplacas não formadas e formadas e suas relações H_2O/PbO . *Miniplacas não formadas, #Miniplacas formadas positivamente e 'Miniplacas confeccionadas *a posteriore*.

Fração Mássica de H_2O (%)	Números das Miniplacas	Relação H_2O/PbO (%)
8	6-16-17*	9,70-11,4-11,3*
	9-12-22 [#]	12,89-8,84-9,66 [#]
9	2-4-11*	12,18-11,58-11,14*
	5-10-16 [#]	14,14-12,10-13,52 [#]
10	4-8-15*	12,12-11,65-11,84*

	6-19-23 [#]	18,87-14,05-12,24 [#]
11	4-5-6-8-17*	13,67-14,95-14,11-12,35-14,11*
	2'-4'-5'*	10,28'-10,73'-12,76'*
	1'-3'-7' [#]	17,83'-11,36'-12,76' [#]
12	2-3-10*	12,54-11,25-13,80*
	11-21-28 [#]	13,06-15,39-16,51 [#]
13	5-6-8-10-16*	15,75-13,40-13,65-16,28-15,41*
	3'-5'-8'*	10,09'-12,33'-14,92'*
	1'-4'-7' [#]	14,44'-21,02'-10,31' [#]
14	1-2-4*	12,64-13,22-13,78*
	3-9-10 [#]	11,13-11,70-9,89 [#]
15	2-8-9*	13,19-13,55-15,62*
	7-10-23 [#]	14,34-9,16-17,62 [#]

Fonte: Própria Autora.

Da Tabela 7 conclui-se que as frações mássicas de água absorvidas nos macroporos para cada miniplaca não possuem relação com as frações mássicas totais utilizadas nas confecções das pastas, o que explica: A aparente não relação entre conteúdo de água e macroporosidade no material ativo positivo, a relação problemática demonstrada entre conteúdo de água e material precursor nas concentrações de 11% e 13% de água e o aumento inesperado de macroporosidade do material ativo positivo em relação ao material precursor.

Nas miniplacas, por exemplo, confeccionadas da pasta contendo 8% de água no total, não se obtém, necessariamente, miniplacas com 8% de água. Isso pode ser consequência da não homogeneidade do espalhamento de água pelo PbO: A pasta adquiriu mais água em alguns pontos e menos água em outros e dessa forma foram gerados mais macroporos em algumas miniplacas e menos macroporos em outras, o que é evidenciado pela quantidade de água absorvida por cada miniplaca.

É importante que se realizem os mesmos testes de macroporosidade com pastas produzidas por um misturador e empastador automáticos para observar se é obtida uma pasta mais homogênea em relação ao conteúdo de água ou se a falta de homogeneidade é um problema da natureza da água na sua interação com os materiais utilizados.

Obtidos os valores de H_2O/PbO para cada miniplaca, buscou-se a relação do conteúdo de água em cada miniplaca com a sua macroporosidade. A Tabela 8 mostra essa relação.

Tabela 8 - Relação entre H_2O/PbO e macroporosidade para cada miniplaca. *Miniplacas não formadas, #Miniplacas formadas positivamente e 'Miniplacas confeccionadas *a posteriore*.

H_2O/PbO (%)	Macroporosidade (%)
9,70-11,39-11,26*	47,61-51,61-51,33*
12,89-8,84-9,66 [#]	54,78-45,38-47,59 [#]
12,18-11,58-11,14*	53,29-52,04-51,08*
14,14-12,10-13,52 [#]	57,06-53,20-55,95 [#]
12,12-11,65-11,84*	53,16-52,19-52,60*
18,87-14,05-12,24 [#]	63,95-56,91-53,50 [#]
13,67-14,95-14,11-12,35-14,11*	56,15-58,34-56,93-53,64-56,93*
10,28'-10,73'-12,76'*	49,05'-50,13'-54,46*
17,83'-11,36'-12,76' [#]	62,63-51,65-54,53 [#]
12,54-11,25-13,80*	54,02-51,32-56,39*
13,06-15,39-16,51 [#]	55,10-59,13-60,81 [#]
15,75-13,40-13,65-16,28-15,41*	59,60-55,66-56,12-60,40-50,08*
10,09'-12,33'-14,92'*	48,58'-53,60'-58,29'*
14,44'-21,02'-10,31' [#]	57,57'-66,39'-49,20' [#]
12,64-13,22-13,78*	54,22-55,33-56,35*
11,13-11,70-9,89 [#]	51,14-52,37-48,17 [#]
13,19-13,55-15,62*	55,27-55,93-59,40*

14,34-9,16-17,62[#]57,41-46,26-62,35[#]

Fonte: Própria Autora.

A Figura 28 mostra as curvas obtidas da relação entre H_2O/PbO e macroporosidade para as placas não formadas (Figura 28a), da relação entre H_2O/PbO_2 e macroporosidade para as placas formadas positivamente (Figura 28b) e dessas duas curvas sobrepostas (Figura 28c).

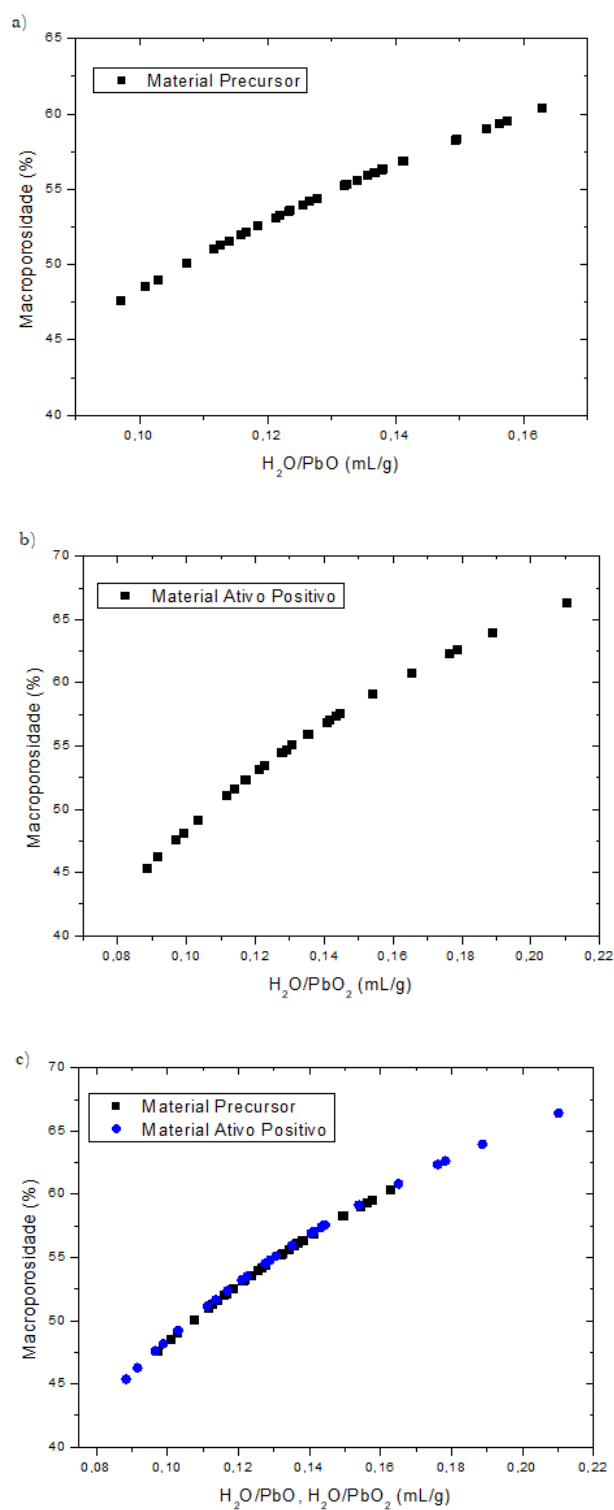


Figura 28 - Relação entre macroporosidade e H_2O/PbO para cada miniplaca: a) Miniplacas não formadas, b) Miniplacas positivamente formadas e c) Curvas a) e b) sobrepostas. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 28 conclui-se que há uma relação entre quantidade de água em cada miniplaca e macroporosidade dessa miniplaca. A relação encontrada para todas as curvas acima é do tipo $(-a.x^2+b.x+c)$, onde a , b e c são números reais. Os coeficientes de determinação para as curvas em a) e b) da Figura 28 são de 0,99996 e 0,99963, respectivamente. A relação não é linear como se acreditava, mas quadrática e crescente (comparar com as conclusões de DE SOUZA; SILVA, 2014; GALVANO, 2017).

As macroporosidades, tanto no material precursor quanto no material ativo positivo, seguem uma mesma relação, indicando que, mesmo na transformação de PbO a PbO_2 , o fator determinante na macroporosidade é a quantidade de água.

Para a comprovação da relação obtida entre macroporosidade e conteúdo de água neste trabalho, foram realizados os mesmos procedimentos com os dados obtidos dos trabalhos de DE SOUZA; SILVA, 2014 e GALVANO, 2017 (os dados de ambos os trabalhos se encontram nos Anexos A e B).

A Figura 29 mostra as curvas sobrepostas dos dados obtidos de ambos os trabalhos, juntamente com os dados deste trabalho, quando analisados os conteúdos de água para cada miniplaca não formada em relação à macroporosidade dessa miniplaca

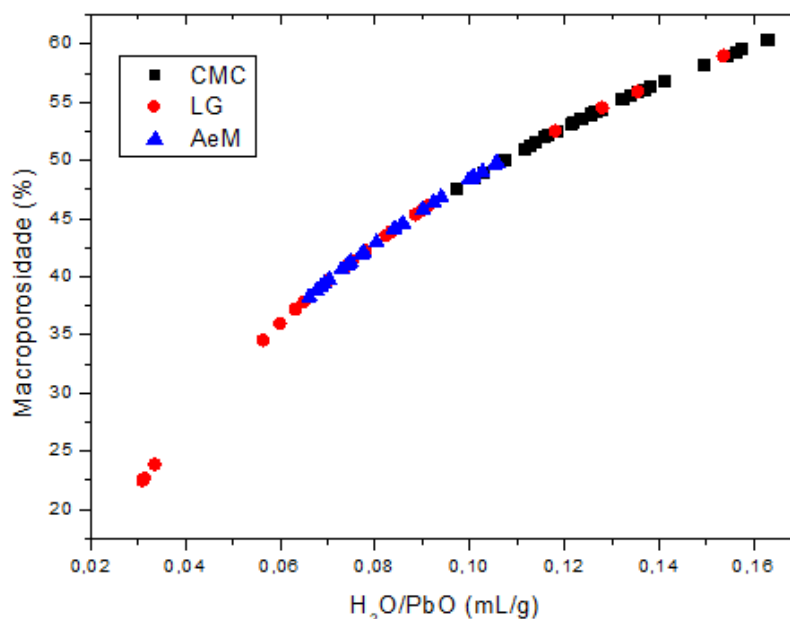


Figura 29 - Curvas sobrepostas mostrando a relação entre macroporosidade e quantidade de água para o material precursor. CMC: Dados obtidos deste trabalho, LG: Dados obtidos de GALVANO, 2017 e AeM: Dados obtidos de DE SOUZA; SILVA, 2014. Fonte: Própria Autora.

Todas as curvas da Figura 29 seguem uma relação do tipo $(-a.x^2+b.x+c)$, onde a , b e c são números reais. Os coeficientes de determinação para as curvas LG e AeM são de 0,9989 e 0,99999, respectivamente.

Nesses trabalhos, o processo de preparação da pasta foi realizado por diferentes empastadores, os quais exerceram diferentes pressões durante o empaste, utilizaram diferentes materiais para a preparação da pasta e empaste, como por exemplo, diferentes ligas de chumbo na grade e provavelmente diferentes tipos de PbO. O processo de cura foi realizado com diferentes câmaras de cura (para maiores informações, ver a seção de materiais e métodos nos trabalhos de DE SOUZA; SILVA, 2014 e GALVANO, 2017) e a relação entre macroporosidade e quantidade de água no material precursor se manteve. Conclui-se que os fatores externos, muitas vezes não controlados, podem ser negligenciados.

Os conteúdos de água para cada miniplaca em relação à fase sólida dessa miniplaca (H_2O/PbO) foram muito menores nos trabalhos de DE SOUZA; SILVA, 2014 e

GALVANO, 2017 do que neste trabalho. Isso pode ser consequência do tipo de PbO utilizado para a preparação da pasta: Segundo BODE, 1977, um PbO advindo do método *ball mill* precisa de 4 vezes mais água para alcançar o fluxo plástico em relação a um PbO advindo do método *Barton-pot*. Pode ser consequência também dos materiais utilizados durante a preparação da pasta: Enquanto neste trabalho utilizou-se um recipiente de polietileno para a preparação da pasta, no trabalho de DE SOUZA; SILVA, 2014, utilizou-se um gral do que parece ser um material cerâmico, que absorve maior quantidade de água. Também, no trabalho de DE SOUZA; SILVA, 2014 e no trabalho de GALVANO, 2017, houve queda de material precursor, enquanto neste trabalho, não houve, o que pode ter interferido na relação H_2O/PbO (mL/g) para cada miniplaca. Constatou-se, além disso, que no trabalho de DE SOUZA; SILVA, 2014 foi obtida uma maior homogeneidade na relação H_2O/PbO (mL/g) para cada miniplaca, o que pode ter sido consequência do tipo de PbO e/ou do modo como a água foi adicionada à pasta e/ou do processo de mistura.

Conclui-se, assim, que apesar dos fatores externos não alterarem a relação entre quantidade de água e macroporosidade, tais fatores afetam a relação H_2O/PbO (mL/g) para cada miniplaca.

A Figura 30 mostra as curvas sobrepostas dos dados obtidos do trabalho de GALVANO, 2017, juntamente com os dados deste trabalho para a relação entre macroporosidade e conteúdo de água nas miniplacas positivas (o trabalho de DE SOUZA; SILVA, 2014 analisou somente o material precursor).

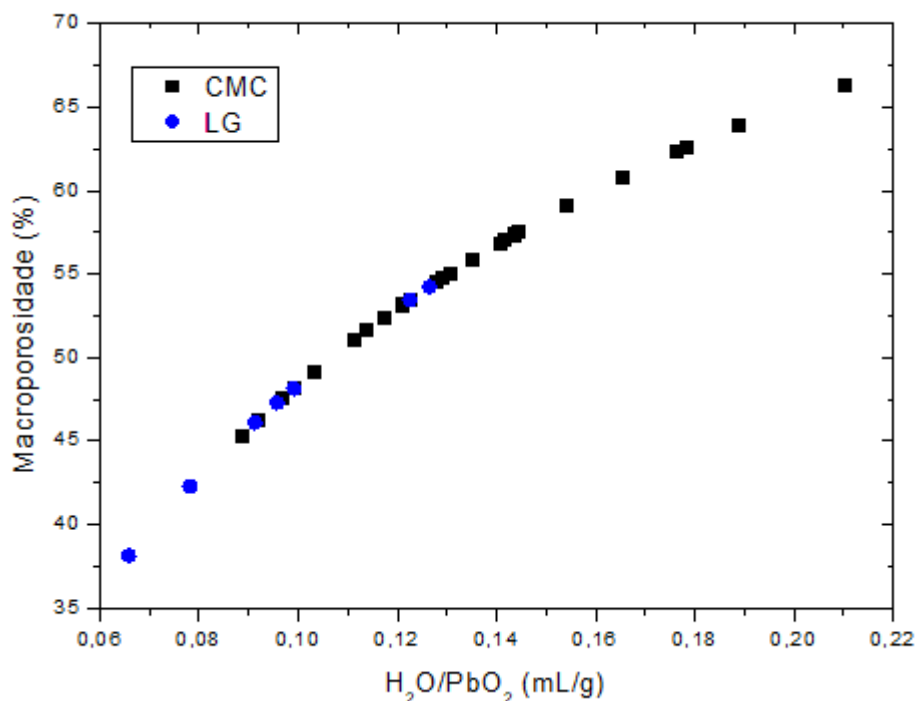


Figura 30 - Curvas sobrepostas mostrando a relação entre macroporosidade e quantidade de água para o material ativo positivo. CMC: Dados obtidos deste trabalho e LG: Dados obtidos de GALVANO, 2017. Fonte: Própria Autora.

Todas as curvas da Figura 30 seguem uma relação do tipo $(-a.x^2+b.x+c)$, onde a , b e c são números reais. O coeficiente de determinação para a curva LG é de 0,99996. A mesma relação entre macroporosidade e conteúdo de água para o material precursor é encontrada para o material ativo positivo: Quanto maior o conteúdo de água na miniplaca, maior a macroporosidade nessa. A transformação de PbO a PbO_2 não muda essa relação.

A Figura 31 mostra a mesma relação entre porosidade (valores entre 0 e 1) e H_2O/PbO (dm^3/Kg) encontrada por BODE, porém, durante a preparação da pasta.

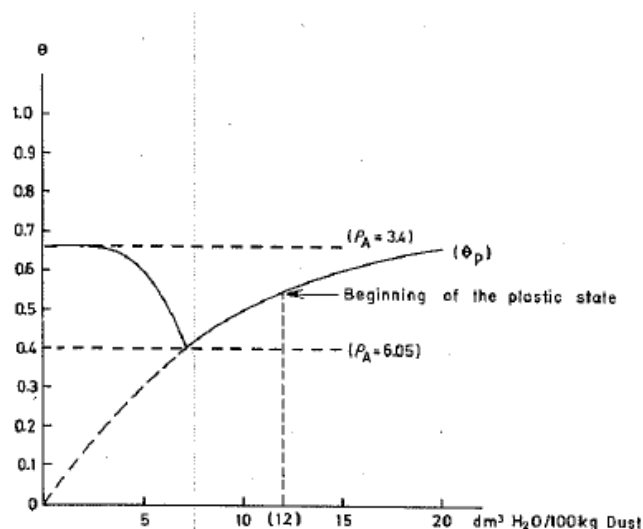


Figura 31 - Relação entre porosidade e $\text{H}_2\text{O}/\text{PbO}$ encontrada por BODE durante a confecção da pasta à base de PbO e H_2O . Fonte: BODE (1977).

O gráfico da Figura 31 foi construído através de dados obtidos do seguinte experimento (BODE, 1977): A cada 2 cm^3 de água adicionada e misturada ao PbO , era realizado o teste de absorção de água para obtenção da porosidade e da densidade aparente da pasta. Percebia-se que a densidade aparente da pasta aumentava linearmente no início da adição de água ao PbO e depois crescia não linearmente até atingir um valor máximo, no qual a água preenchia totalmente os espaços vazios na pasta. Quando a pasta atingia a sua densidade aparente máxima, ainda não tinha sido alcançado o fluxo plástico. Esse só era alcançado com mais adição de água. Essa água extra adicionada não aumentava mais a densidade aparente da pasta, pelo contrário, essa diminuía até ser alcançado o fluxo plástico.

A relação que se limitava apenas à porosidade e à quantidade de água absorvida pela pasta, durante a sua confecção, foi encontrada também para o material precursor e ativo positivo advindos de uma pasta à base de PbO e H_2O , neste trabalho, o que demonstra que a porosidade na confecção da pasta está associada à porosidade do material depois da câmara de cura e depois da formação eletroquímica e que o método de absorção de água, ao demonstrar essas relações, mostra-se eficiente para a obtenção da macroporosidade nas miniplacas de baterias chumbo-ácido.

Ao todo, foram analisadas 82 miniplacas para o material precursor e 32 miniplacas para o material ativo positivo, demonstrando uma relação quadrática e crescente entre conteúdo de água na pasta e macroporosidade.

5.2.2. Difração de Raios-X

A Figura 32 mostra as fases cristalinas para o material precursor nas composições de 8% e 15% de água.

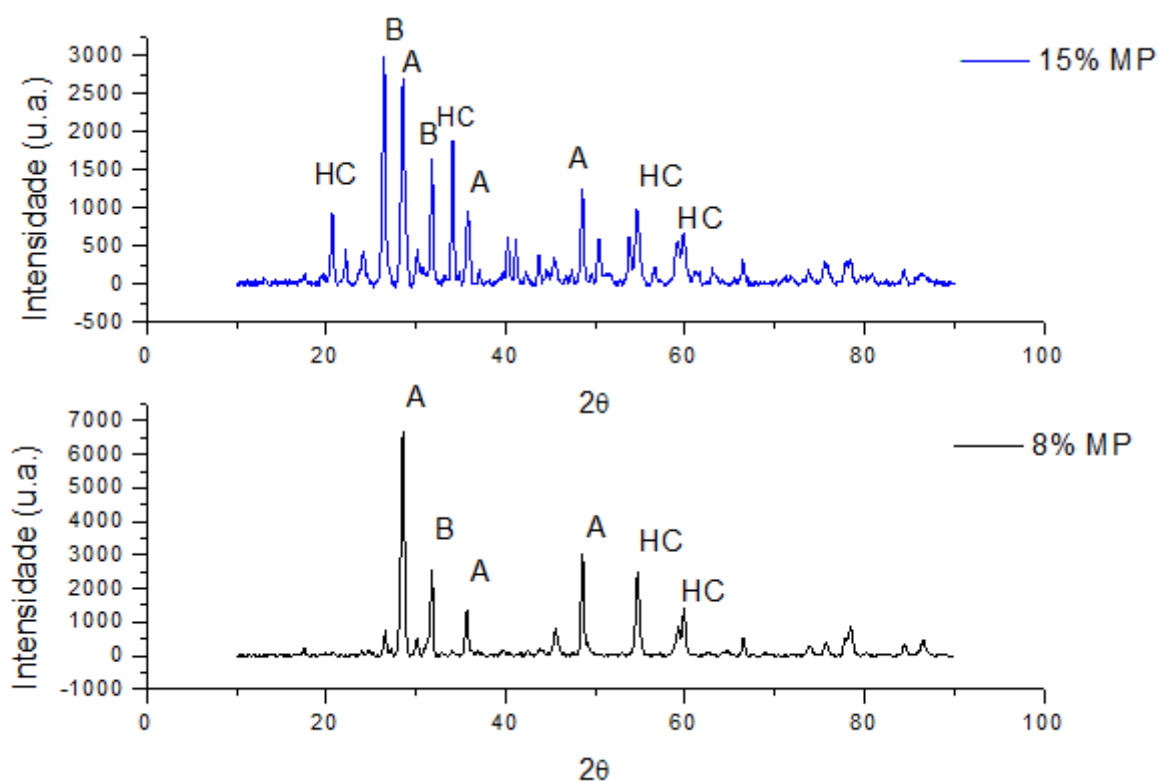


Figura 32 - Fases cristalinas do material precursor em miniplacas de 8 e 15% de água. MP – Material Precursor; A – PbO Tetragonal (α -PbO); B – Chumbo Vermelho (Pb_3O_4); HC – Hidrocerussita ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$). Fonte: Própria Autora.

Da Figura 32 é possível observar que o material precursor, para ambas as amostras, é constituído basicamente de 3 fases: Óxido de chumbo tetragonal ($2\theta = 28,6^\circ$

[PAVLOV, 2011]; $35,7^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $48,6^\circ$ [PAVLOV, 2011]), hidrocerussita ($2\theta = 54,75^\circ$ [PAVALOV, 2011]; $59,89^\circ$ [AMCS]) e chumbo vermelho ($2\theta = 31,8^\circ$ [PAVLOV, 2011]).

Na Figura 33 os dois difratogramas são interpostos para melhor visualização da mudança entre as fases cristalinas entre uma amostra e outra.

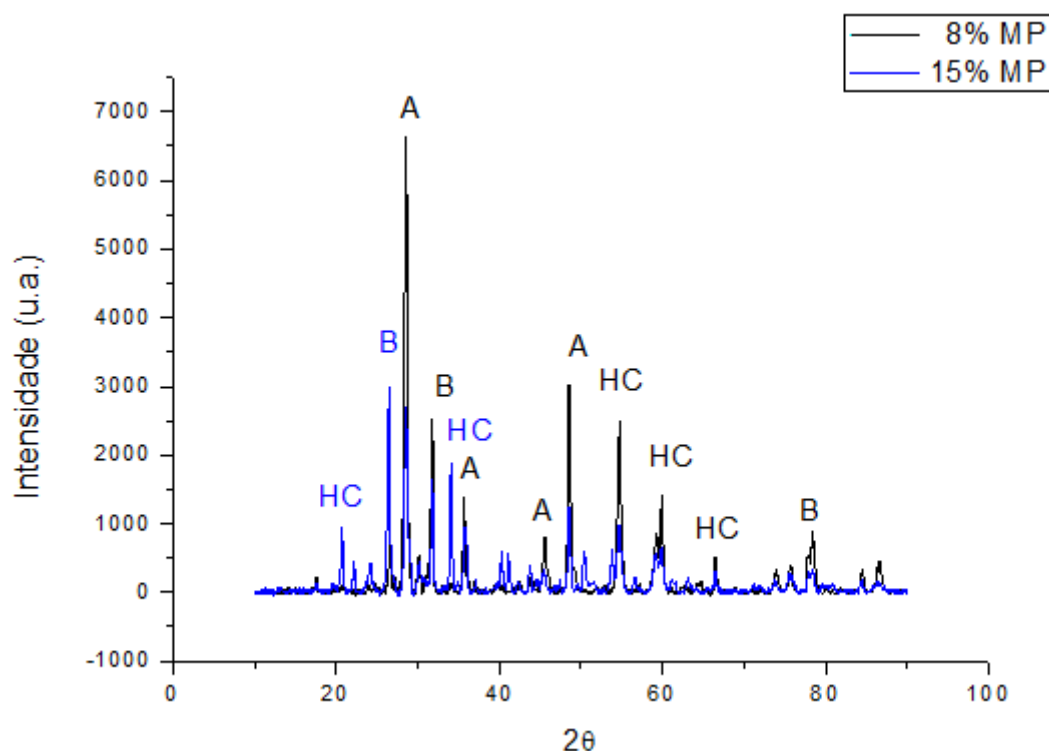


Figura 33 - Difratogramas interpostos do material precursor com 8% e 15% de água. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 33 é possível observar que a fase cristalina HC está muito mais evidenciada na amostra de 15%, isso pode ser observado pelos dois picos a mais de HC encontrados nessa. Ambas as amostras ficaram armazenadas em ambiente umedecido com água destilada e pH mais básico. LI, Y. *et al.*, 2015 demonstraram que o crescimento de cristais de hidrocerussita nas superfícies de projéteis de Pb, era favorecido quando esses projéteis eram lançados em solos úmidos e alcalinos. No

interior desses projéteis não havia partículas de hidrocerrussita, apenas partículas de PbO. É constatada, através do DRX e do MEV (ver *subseção 5.2.3*), essa mesma ocorrência nas miniplacas de 8% e 15% de água.

A Figura 34 mostra as fases cristalinas para o material ativo positivo nas composições de 8% e 15% de água.

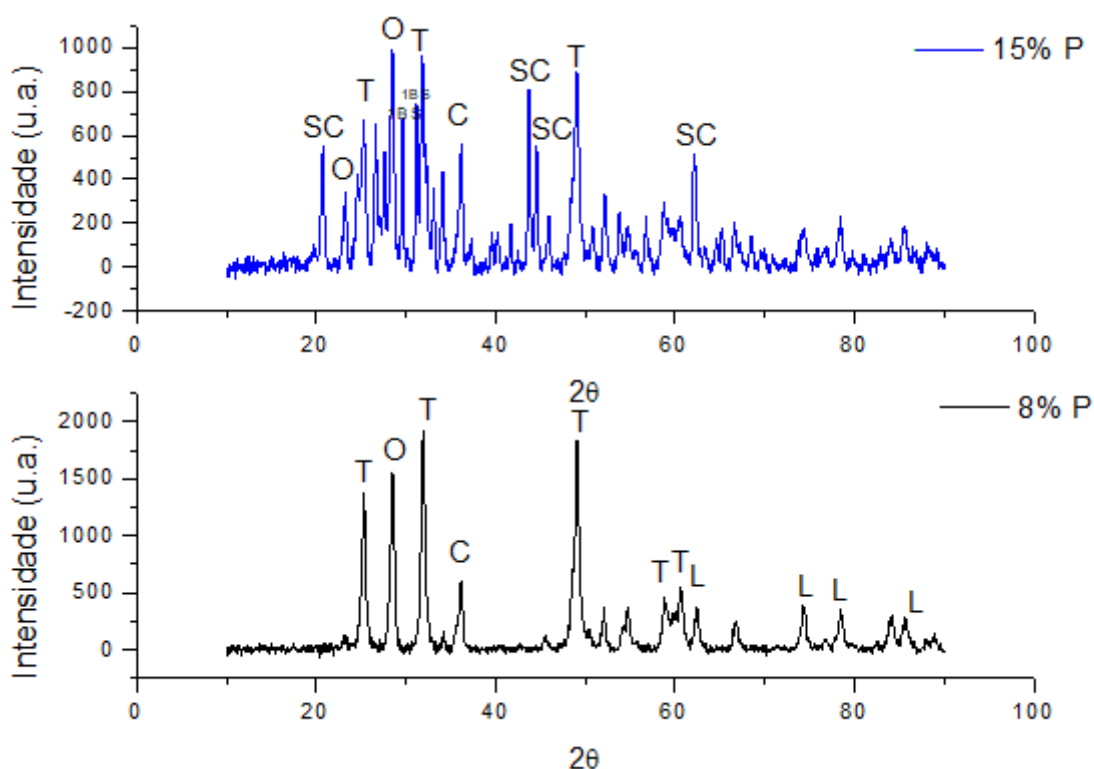


Figura 34 - Fases cristalinas do material ativo positivo em miniplacas de 8 e 15% de água. P – Material Ativo Positivo; T – PbO₂ Tetragonal (β -PbO₂); O – PbO₂ Otorrômbico (α -PbO₂); SC – PbSO₄; 1 BS - PbO.PbSO₄; L - Lanarquite (Pb₂(SO₄)O); C – Cerussite (PbCO₃). Fonte: Própria Autora.

Da Figura 34 é possível observar que o material ativo positivo é constituído basicamente de 3 fases: Dióxido de chumbo tetragonal ($2\theta = 25,40^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $31,92^\circ$ [AMCS]; $49,09^\circ$ [PAVLOV, 2011]), dióxido de chumbo otorrômbico ($2\theta = 28,53^\circ$ [AMCS]) e lanarquite ($2\theta = 74,26^\circ$ [AMCS]; $78,56^\circ$ [AMCS]) para a amostra contendo

8% de água e sulfato de chumbo ($2\theta = 20,81^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $44,54^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $62,06^\circ$ [AMCS]) para a amostra contendo 15% de água.

Na amostra de 15% de água, a fase em maior quantidade é o PbSO_4 , seguida do $\beta\text{-PbO}_2$, depois do $\alpha\text{-PbO}_2$ e com uma pequena fase correspondente à cerussita ($2\theta = 36,15^\circ$ [AMCS]). Além disso, foi encontrada a fase 1 BS [$2\theta = 26,65^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $31,17^\circ$ [PAVLOV, 2011]] nessa miniplaca.

Para a miniplaca de 8% de água, a fase predominante é o $\beta\text{-PbO}_2$, seguida do $\alpha\text{-PbO}_2$, logo após vem a fase lanarquite e, por fim, a cerussita em menor quantidade.

Na Figura 35, os dois difratogramas são interpostos para melhor visualização na mudança das fases cristalinas entre uma amostra e outra.

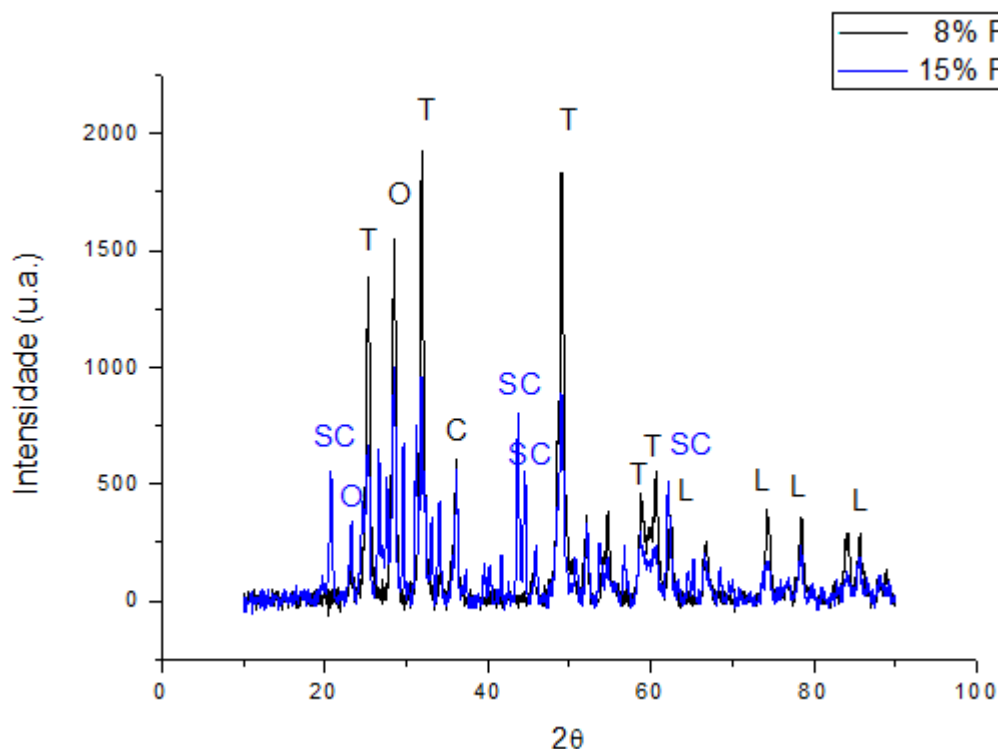


Figura 35 - Difratogramas interpostos do material ativo positivo com 8% e 15% de água.
Fonte: Própria Autora.

Da Figura 35 é possível observar que enquanto na amostra de 15% há uma predominância da fase de PbSO_4 , na amostra de 8% de água o mesmo não ocorre. Isso indica que a miniplaca de 15% de água não foi completamente formada e por isso a maior fase cristalina nessa amostra foi a fase PbSO_4 , pois a transformação do PbO a $\beta\text{-PbO}_2$ ocorre através da oxidação do PbSO_4 (LAM *et al.*, 1992; ZERROUAL; TEDJAR, 1993). A miniplaca de 8% demonstrou uma completa formação, não possuindo traços de PbSO_4 . A causa para essa discrepância é que, na formação de algumas miniplacas, a corrente, em algum momento, deixava de ser constante e diminuía muito de intensidade, tornando o tempo de um pouco mais de 48h insuficiente para a formação completa de algumas miniplacas. Essas miniplacas poderiam ser deixadas mais tempo em formação, mas não é possível saber sobre a taxa de formação de uma miniplaca a olho nu. Não havia como obter a informação sobre se havia ocorrido formação completa ou em caso negativo, quanto de formação havia ocorrido, devido à falta de um sistema de acompanhamento dos potenciais nas miniplacas, com a utilização de um eletrodo de referência. Mas a miniplaca de 8% mostra que o tempo de formação de 48h é suficiente em uma densidade de corrente constante de 5 mA cm^{-2} .

Os resultados aqui analisados concordam com os resultados obtidos por PAVLOV; BASHTAVELOVA, 1984, que demonstraram que um material precursor com uma fração mássica de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$ muito pequena produz, durante a formação do material ativo positivo, quantidades apreciáveis de $\alpha\text{-PbO}_2$, o que é possível observar da Figura 34.

Em ambas as amostras há a fase cristalina de hidrocerussita, mas em pequeníssima quantidade: É a fase cerussita que mais aparece em relação à hidrocerussita. Isso pode indicar uma diminuição do pH dessas miniplacas, pois LI, Y. *et al.*, 2015 demonstraram que em projéteis de Pb coletados de ambientes menos alcalinos, a fase hidrocerussita não é encontrada, ao invés disso encontra-se a fase cerussita na superfície dos projéteis (KEIM *et al.*, 2017), o que se constatou para as miniplacas positivas de 8% e 15% de água.

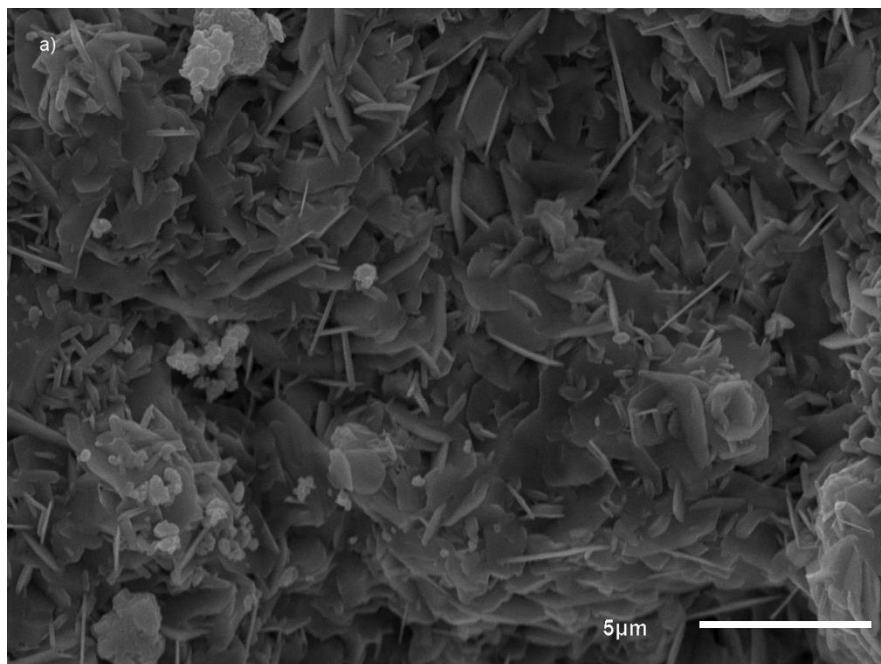
Na amostra de 8% de água, a abundância da fase lanarquite indica um pH mais básico em relação à amostra de 15% de água (KEIM *et al.*, 2017). A causa disso pode ser a formação completa na primeira, enquanto na última predominou a fase mais ácida de PbSO_4 devido a sua formação incompleta (LAM *et al.*, 1992; ZERROUAL; TEDJAR, 1993; KEIM *et al.*, 2017).

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

5.2.3.1 Micrografias do Material Precursor com Diferentes Conteúdos de Água

A Figura 36 mostra as micrografias da superfície e interior da amostra de 8% de água para o material precursor

.



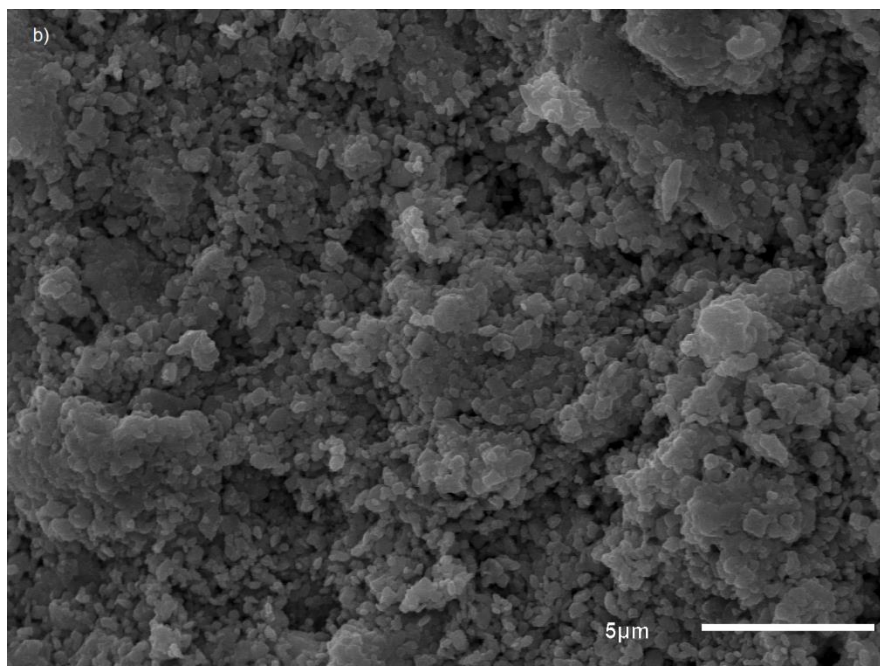


Figura 36 - Micrografias da amostra contendo 8% de água no material precursor. a) Superfície da amostra e b) Interior da amostra. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 36 é possível concluir que as morfologias das partículas na superfície e no interior do material precursor são diferentes. Enquanto a superfície do material precursor apresenta partículas planas hexagonais que se unem para formar aglomerados (ver a estrutura dessas partículas em LI, Y. *et al.*, 2015), as partículas no interior do material precursor são menores, com formato lamelar e também se unem formando aglomerados contendo poros entre si.

A Figura 37 mostra as micrografias contrastando a superfície e o interior do material precursor para uma miniplaca de 15% de água.

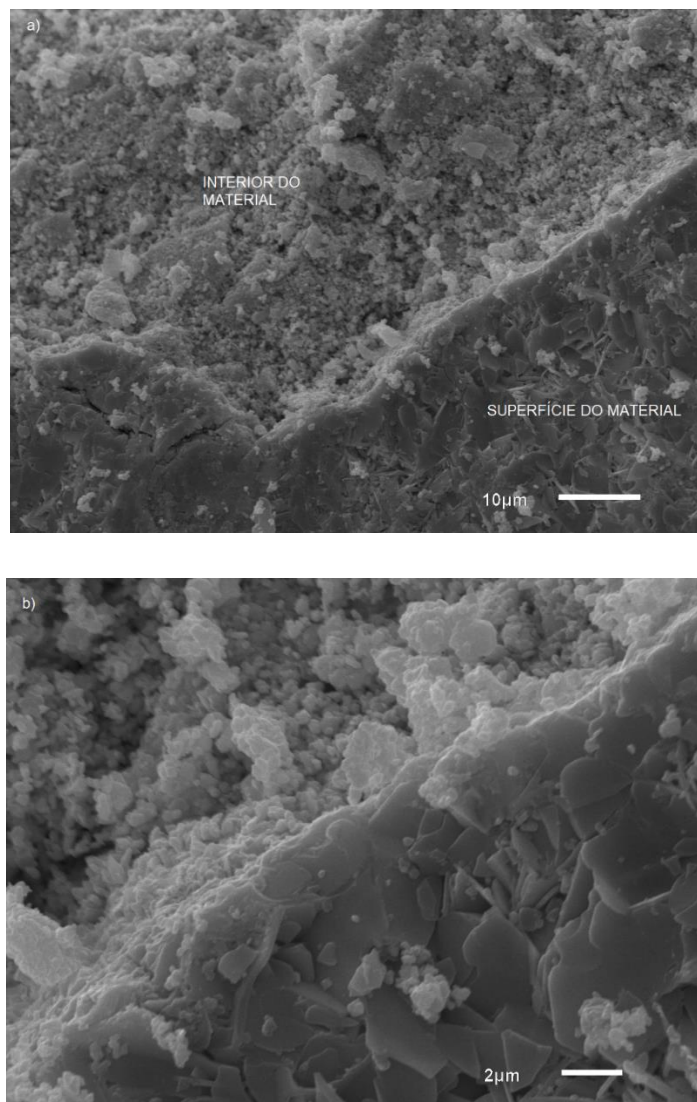


Figura 37 - Micrografias contrastando a morfologia das partículas no material precursor em uma miniplaca de 15% de água. a) Contraste entre interior e superfície do material e b) Amplificação da micrografia em a). Fonte: Própria Autora.

Da Figura 37 fica evidente a diferença de morfologia entre as partículas na superfície da miniplaca e no interior dessa. Esse contraste foi também observado a olho nu: A superfície do material precursor adquiria uma cor mais clara e um aspecto mais liso, enquanto o interior do material adquiria uma cor mais escura e um aspecto mais áspero.

Diante das diferenças morfológicas observadas pelo MEV, buscou-se a identificação dessas partículas a partir das análises de DRX expostas na *subseção 4.2.2*.

A Figura 38 compara duas micrografias obtidas por MEV: Uma delas da superfície de uma miniplaca de 13% de água no material precursor (Figura 38a) e outra mostrando algumas partículas comuns, pertencentes ao grupo dos minerais de chumbo, encontradas em sistemas de distribuição de água (Figura 38b).

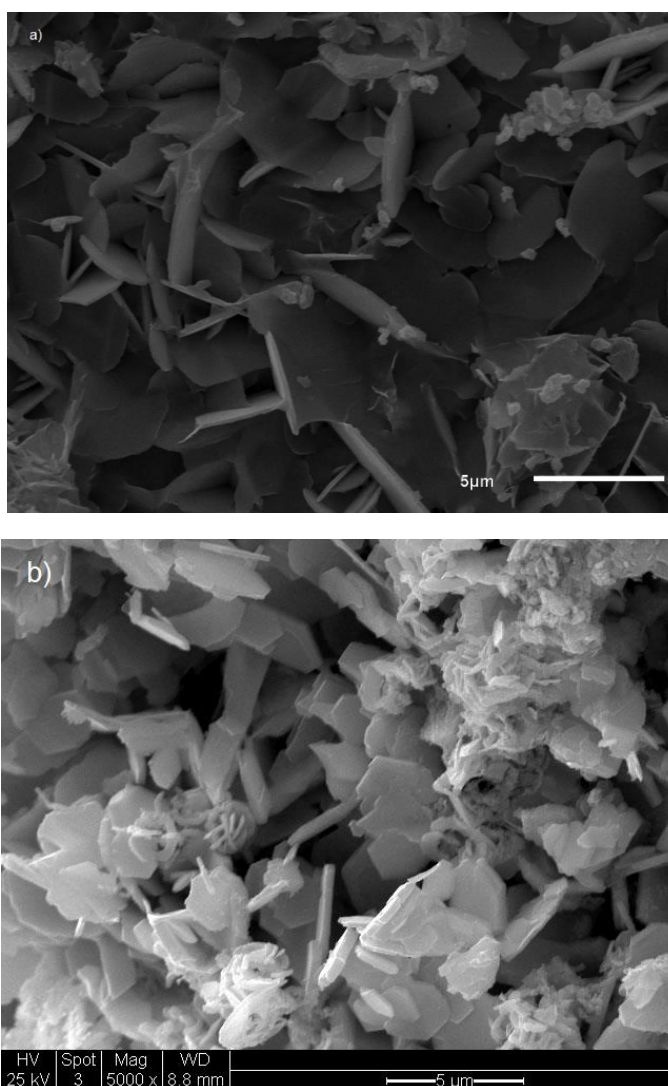


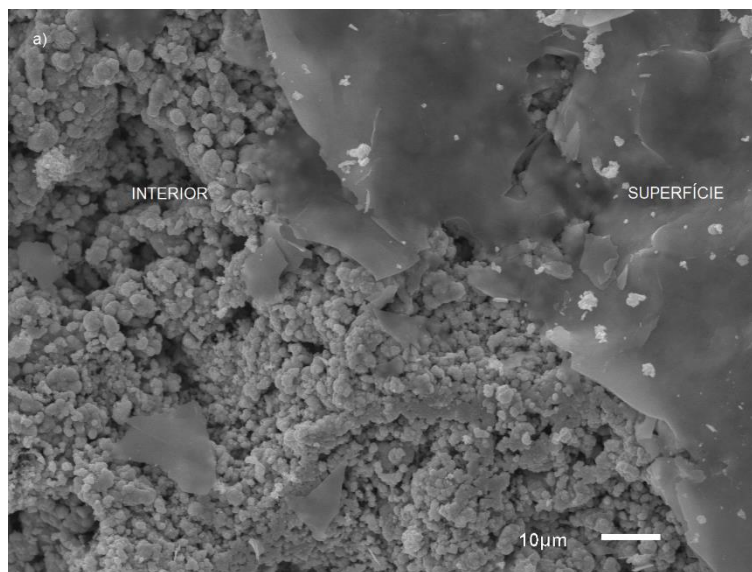
Figura 38 - a) Superfície do material precursor de miniplaca contendo 13% de água e b) Micrografia mostrando cristais de hidrocerussita. Fonte: Própria Autora e sedimentaryores.net.

Da Figura 38 é possível concluir que o material precursor é formado majoritariamente por cristais de hidrocerussita em sua superfície devido à hidratação e carbonatação do óxido de chumbo e por aglomerados de PbO em seu interior, o que está de acordo

com o encontrado por LI, Y. *et al.*, 2015 e pelas análises de DRX expostas na *subseção 5.2.2*.

5.2.3.2 Micrografias do Material Ativo Positivo com Diferentes Conteúdos de Água

A Figura 39 mostra as micrografias da superfície e interior da amostra de 15% de água para o material ativo positivo.



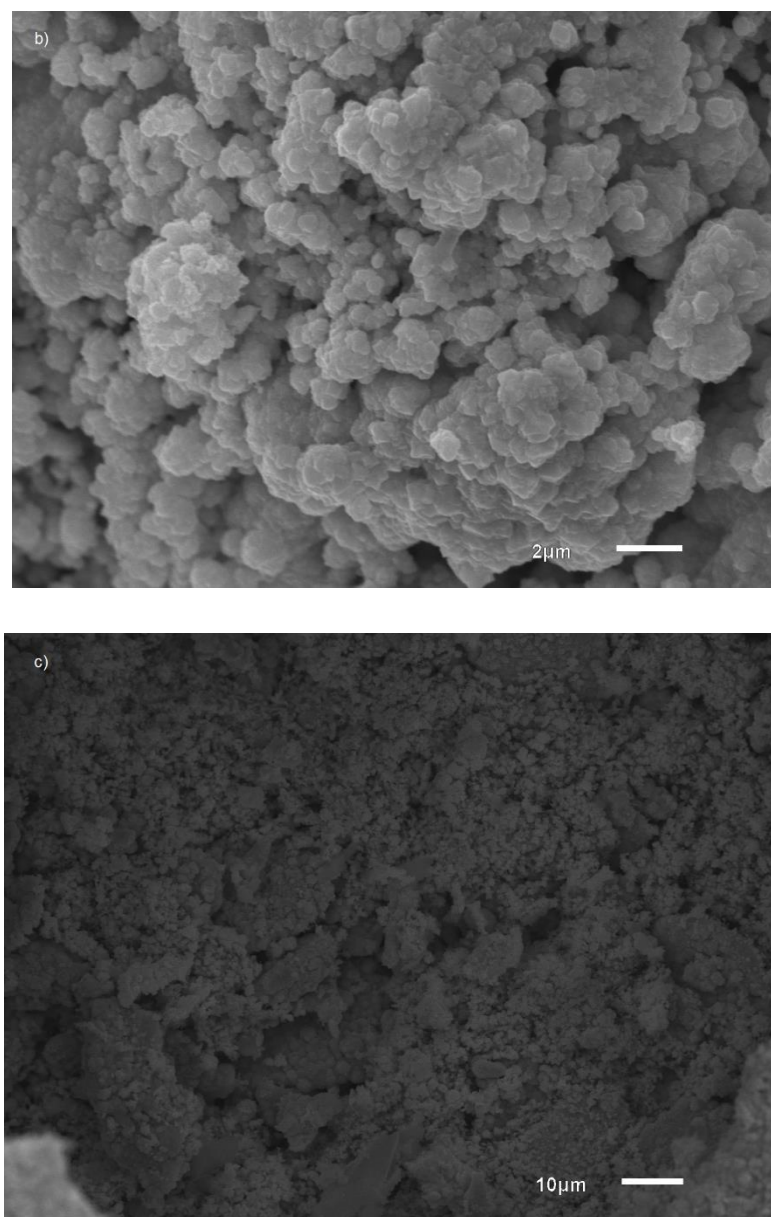


Figura 39 - Micrografias para o material ativo positivo de uma miniplaca com 15% de água. a) Contraste entre superfície e interior do material, b) Amplificação dos agregados de PbO_2 no interior do material e c) Estrutura porosa no interior do material ativo positivo. Fonte: Própria Autora.

Assim como no material precursor, o material ativo positivo exibe morfologia diferente entre superfície (Figura 39a) e interior de seu material (Figura 39b) (PAVLOV; BASHTAVELOVA, 1984). O material na superfície é mais compactado e possui uma aparência mais lisa, enquanto o material no interior é formado por aglomerados

lamelares de partículas de PbO_2 contendo poros entre si. Da Figura 39b é possível observar poros com diâmetro menor do que $2\ \mu\text{m}$ entre os aglomerados.

Da Figura 39c é possível observar a estrutura de poros do material ativo positivo, a qual dá um aspecto coralino ao interior do material, que é altamente poroso. Esses poros estão interconectados, formando uma imensa estrutura porosa entre os aglomerados de partículas (PAVLOV; BASHTAVELOVA, 1984).

Não é mais possível observar os cristais de hidrocerussita pela superfície do material ativo positivo, o que está em acordo com as análises de DRX expostas na *subseção* 5.2.2.

5.2.4. Área Superficial BET

A Tabela 9 mostra a relação entre conteúdo de água na pasta, macroporosidade média e a área BET dos materiais precursor e ativo positivo.

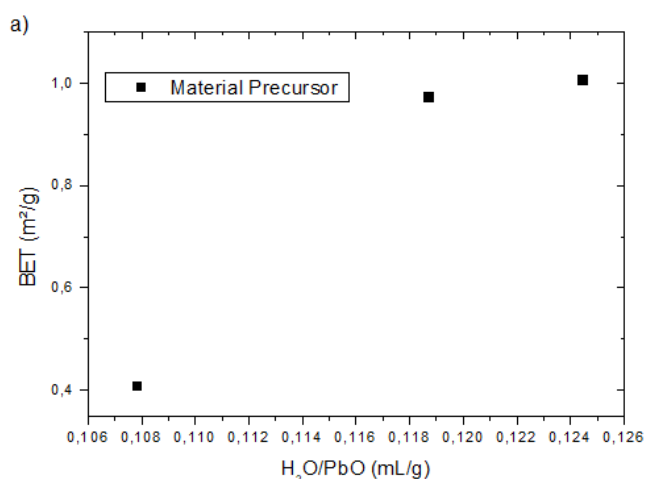
Tabela 9 - Tabela mostrando as relações entre conteúdo de água na pasta, macroporosidade média e área BET dos materiais precursor e ativo positivo.

Quantidade de H_2O (%)	Macroporosidade Média do Material Precursor(%)	Macroporosidade Média do Material Ativo Positivo (%)	Área BET – Material Precursor (m^2/g)	Área BET – Material Ativo Positivo (m^2/g)
8	50,18	49,25	0,4091	2,2631
9	-	55,41	-	0,8010
10	52,64	58,12	0,9739	2,1487
13	53,49	-	1,0073	-
15	-	55,34	-	2,2099

Fonte: Própria Autora.

Da Tabela 9 é possível observar, utilizando o programa *Origin*, que a superfície de área BET cresce bruscamente com a macroporosidade no material precursor, enquanto diminui, de forma mais acentuada, para o material ativo positivo, excetuando-se a amostra de 9% de água, que possui um valor de área BET muito menor do que as demais amostras para o material positivo. A causa disso pode ser a não formação completa da amostra de 9% de água devido ao exposto na *subseção* 5.2.2. Contendo uma maior fase de PbSO_4 em relação à fase PbO_2 , é esperado que o material obtenha muito menor área superficial (PAVLOV, 2011).

Como foi constatado que o conteúdo de água total utilizado na pasta não tinha relação com o conteúdo de água obtido para cada miniplaca em relação à fase sólida dessa miniplaca, foi adquirida a média de $\text{H}_2\text{O}/\text{PbO}$ para cada macroporosidade média, para a obtenção de uma possível relação entre quantidade de água na miniplaca e área BET. A Figura 40 mostra essa relação para os materiais precursor e ativo positivo (excetuando-se o ponto de 9% de água para esse último).



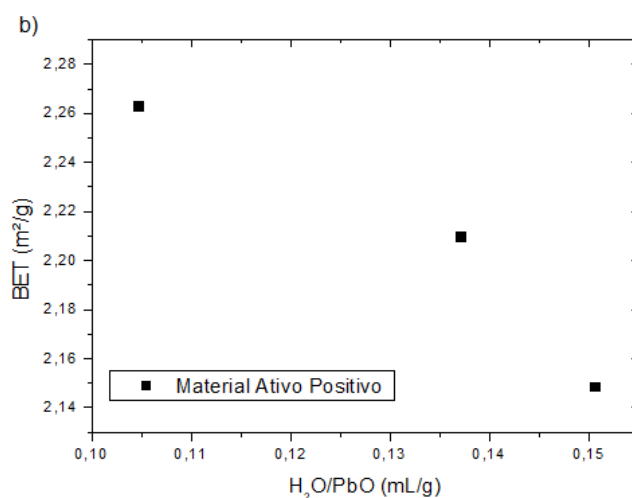


Figura 40 - Relação entre área BET e conteúdo de água na miniplaca para: a) Material precursor e b) Material ativo positivo. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 40 é possível obter uma relação quadrática e crescente entre conteúdo de água e área BET para o material precursor e uma relação quadrática e decrescente entre conteúdo de água e área BET para o material ativo positivo, com a ressalva de que mais pontos são necessários para que essas relações se confirmem.

A Figura 41 mostra as isotermas BET de adsorção e de dessorção para os materiais precursor e ativo positivo (excetuando-se o conteúdo de 9% nesse).

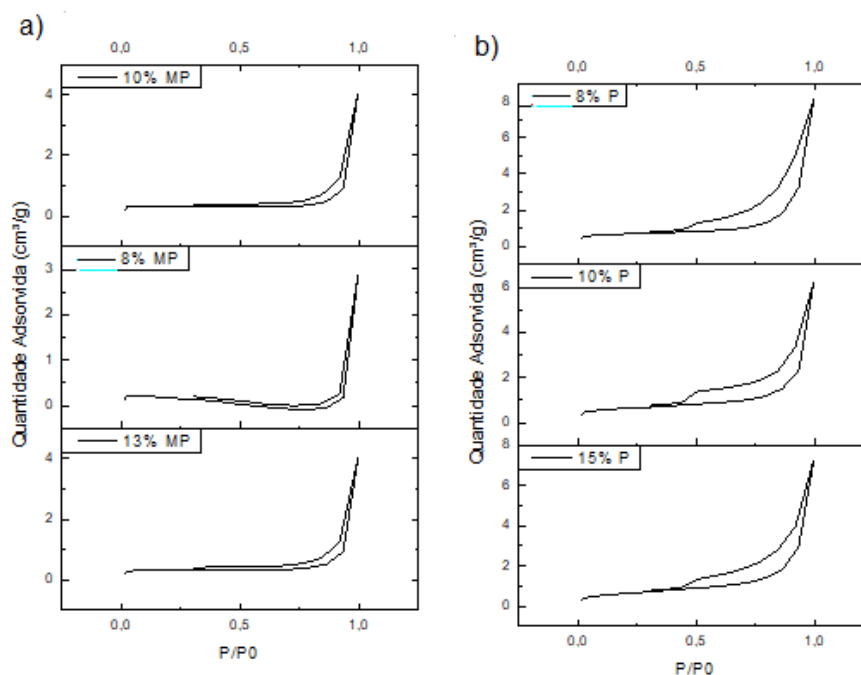


Figura 41 - Isotermas BET de adsorção e dessorção para: a) MP - Material Precursor e b) P - Material Ativo Positivo. Fonte: Própria Autora.

Todas as isothermas da Figura 41 são do tipo IV (ver *subseção 2.6.2*), mostrando que as placas de bateria chumbo-ácido são constituídas de um material meso e macroporoso (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A histerese para o material precursor e ativo positivo é, segundo a classificação da IUPAC, do tipo H3. Isso pode significar que esses materiais são constituídos por agregados não rígidos de partículas lamelares, que originam poros em formato de fenda ou também pode significar que a estrutura de poros desses materiais é constituída por macroporos, que não foram completamente preenchidos pelo N₂ (THOMMES *et al.*, 2015; SCHMITT, 2009). Há um aumento na largura da histerese do material ativo positivo em relação ao material precursor, mas as causas desse fenômeno são desconhecidas e sua apuração fugiria do escopo dessa dissertação, pois muitos testes teriam de ser realizados só para esse tópico (ver EVERETT *et al.*, 1989).

Chama-se a atenção para a limitação do método de adsorção de nitrogênio, pois essa técnica se utiliza de pressões mais baixas em relação à porosimetria de mercúrio, por

exemplo, o que a torna ideal para microporos e mesoporos menores (abaixo de 40 nm), mas não para mesoporos maiores e muito menos para macroporos (TEIXEIRA *et al.*, 2001) e por isso, nesse trabalho, a técnica BET por adsorção de nitrogênio só foi usada para obtenção da área superficial e não para obtenção da porosidade total do material.

5.3. Influência do Tempo de *Soaking* na Macroporosidade

A sulfatação decorrente do *soaking* também influencia na macroporosidade, na mudança de fases cristalinas e na mudança morfológica das placas de baterias chumbo-ácido. Quanto maior o tempo de *soaking*, maior o grau de sulfatação, ainda que a velocidade dessa não seja constante com o tempo (DREIER *et al.*, 2000; PAVLOV, 2011; GRUGEON-DEWAELE *et al.*, 1997; DIMITROV, *et al.*, 2005). Diante disso, tornou-se necessário a utilização das técnicas de absorção de água para a obtenção da porosidade total das miniplacas com material precursor sulfatado, assim como de DRX para a obtenção das fases cristalinas nesse material e de MEV para a obtenção das modificações morfológicas decorridas da sulfatação.

5.3.1. Testes de Macroporosidade por Absorção de Água

A Figura 42 mostra as macroporosidades individuais das miniplacas não formadas em cada tempo de *soaking*.

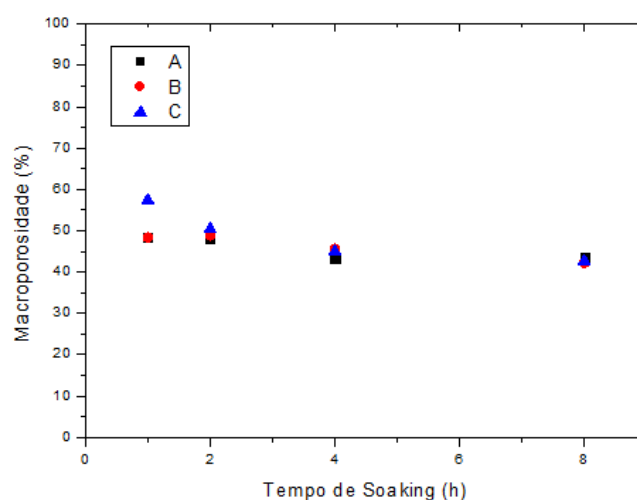


Figura 42 - Macroporosidades individuais para o material precursor nos tempos de *soaking* determinados. Fonte Própria Autora.

Da Figura 42 é possível observar que as miniplacas em cada tempo de *soaking*, obtiveram macroporosidades muito próximas entre si. Esse fato só não foi observado para a placa C no tempo de 1h. A explicação para isso pode estar no fato de que essa miniplaca veio de um conjunto de 5 miniplacas confeccionadas com 40 g de PbO e 4,4 mL de H₂O, ao invés de 100 g de PbO e 11,1 mL de H₂O. Isso ocorreu para que não fosse desperdiçado PbO, pois apenas 5 miniplacas seriam empastadas. O fato de se utilizar menos PbO e menos H₂O na pasta, parece ter tornado a mistura entre água e PbO menos homogênea, devido à maior dificuldade de se misturar esses materiais.

A Tabela 10 mostra as macroporosidades médias para o material precursor em cada tempo de *soaking*.

Tabela 10 - Macroporosidade média para o material precursor em cada tempo de *soaking*.

Tempo de <i>Soaking</i> (h)	Macroporosidade Média do Material Precursor (%)
1	$51,40 \pm 5,21$
2	$49,14 \pm 1,21$

4	$44,58 \pm 1,21$
8	$42,84 \pm 0,79$

Fonte: Própria Autora.

Dos resultados da Tabela 10 é possível observar que com o aumento do tempo de *soaking*, há diminuição nas macroporosidades médias do material precursor. A causa para esse fato pode estar na maior formação de PbSO_4 com o tempo de *soaking*, que possui um volume molar muito maior do que o PbO , acarretando a diminuição dos macroporos pelo material precursor (PAVLOV, 2011).

Há diferença entre as macroporosidades médias no material precursor nas miniplacas de 10% de fração mássica de água que não passaram pelo *soaking* e das miniplacas que passaram pelo *soaking*. Enquanto para aquelas a média ficou em 52,65% em macroporosidade, para essas últimas as médias vão decaindo ao longo do tempo de *soaking*. Da Tabela 11 é possível analisar as diferenças entre essas macroporosidades médias.

Tabela 11 – Diferenças entre as macroporosidades médias do material precursor com *soaking* em relação à macroporosidade média do material precursor sem *soaking*.

Tempo de Soaking (h)	Macroporosidade Média do Material Precursor (%)	Varição na Macroporosidade Média do Material Precursor com Soaking em Relação ao Precursor sem Soaking (%)
0	52,65	0
1	51,40	-2,37
2	49,14	-6,67
4	44,58	-15,33
8	42,84	-18,63

Fonte: Própria Autora.

A Figura 43 mostra a relação entre as macroporosidades médias com os tempos de *soaking*.

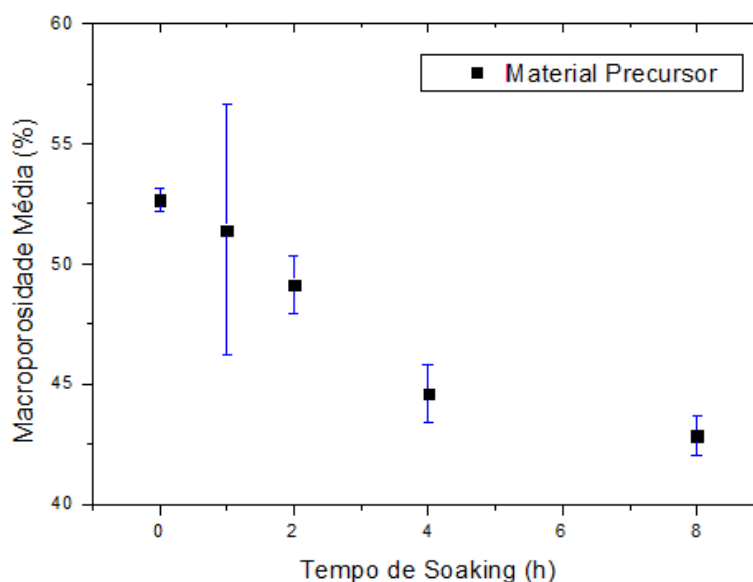


Figura 43 - Relação entre macroporosidade média e tempo de *soaking*. Fonte: Própria Autora.

A curva da Figura 43 segue uma relação quadrática do tipo $(a.x^2-b.x+c)$, onde a , b e c são números reais, possuindo um coeficiente de determinação de 0,98784.

Pelo método de relacionar o conteúdo de água absorvida em relação à fase sólida de cada miniplaca, independente do tempo de *soaking*, com a macroporosidade, obtém-se a curva da Figura 44.

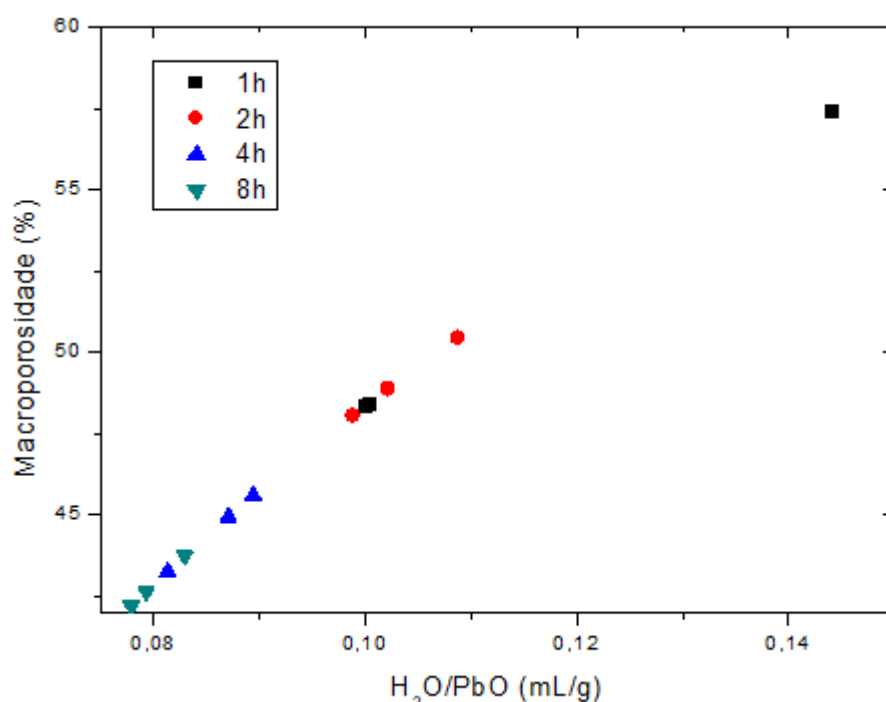


Figura 44 - Relação entre macroporosidade e H_2O/PbO para cada miniplaca nos tempos de *soaking* determinados. Fonte: Própria Autora.

A interpretação para a relação acima é diferente da interpretação para a relação encontrada entre macroporosidade e H_2O/PbO e/ou H_2O/PbO_2 . Para essas últimas, partia-se do pressuposto de que a quantidade de água absorvida por cada miniplaca nos testes era uma amostra direta da quantidade de água absorvida pela pasta, durante a confecção e a quantidade de água absorvida por cada miniplaca utilizada nos testes de *soaking* não pode ser amostra direta da quantidade de água absorvida durante a confecção da pasta, pois os macroporos nessas miniplacas estão reduzidos em decorrência da produção de $PbSO_4$ no material precursor, durante o *soaking*. Mas a quantidade de água absorvida por essas miniplacas demonstra uma relação com a macroporosidade e também com o tempo de *soaking*, diferentemente da quantidade de água absorvida nas miniplacas com diferentes concentrações de água, que não demonstrou relação com a quantidade total de água utilizada na confecção da pasta.

A curva da Figura 44 segue o mesmo tipo de relação encontrado para as demais curvas no método de absorção de água: $-a.x^2+b.x+c$, onde a , b e c são números reais.

Chama-se a atenção para o fato de que a relação H_2O/PbO não está totalmente correta, pois existem outras fases cristalinas nessas miniplacas, como a fase de $PbSO_4$. Mas acredita-se que essa relação seja mantida mesmo se utilizando das várias fases cristalinas para cada miniplaca, pois mesmo com a adição de ácido sulfúrico à pasta, segundo YEH *et al.*, 2001, a água se mostra o fator determinante para a porosidade nos materiais precursor e ativos nas placas de baterias chumbo-ácido.

A Figura 45 mostra uma sobreposição das curvas nas Figuras 28a, 28b e 44.

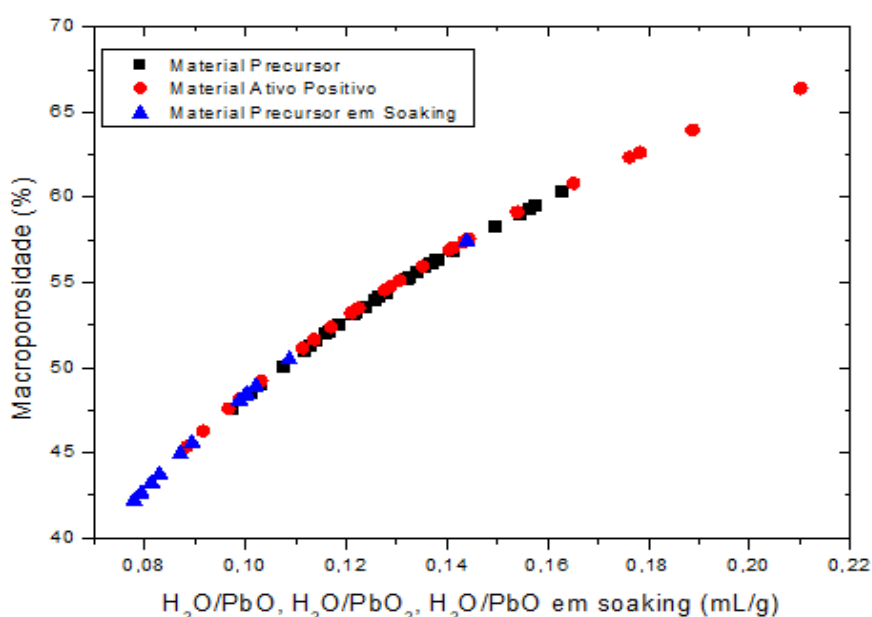


Figura 45 - Relação entre macroporosidade e quantidade de água para os materiais precursor sem *soaking*, ativo positivo e precursor com *soaking*. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 45 conclui-se que a natureza da relação entre água e macroporosidade se mantém mesmo em face da adição de ácido sulfúrico ao material precursor.

Note-se que, se as miniplacas em tempos de *soaking* iguais absorvem praticamente a mesma quantidade de água (ver Figura 42), isso indica que o processo de sulfatação parece ocorrer de forma bastante homogênea pelo material precursor com o decorrer do tempo para miniplacas à base de PbO e H_2O .

Ao todo foram analisadas 12 miniplacas para os testes de absorção de água para a obtenção da influência do tempo de *soaking* na macroporosidade.

5.3.2. Difração de Raios-X

A Figura 46 mostra as fases cristalinas para os materiais precursores que passaram pelos tempos de 1h e 8h de *soaking*.

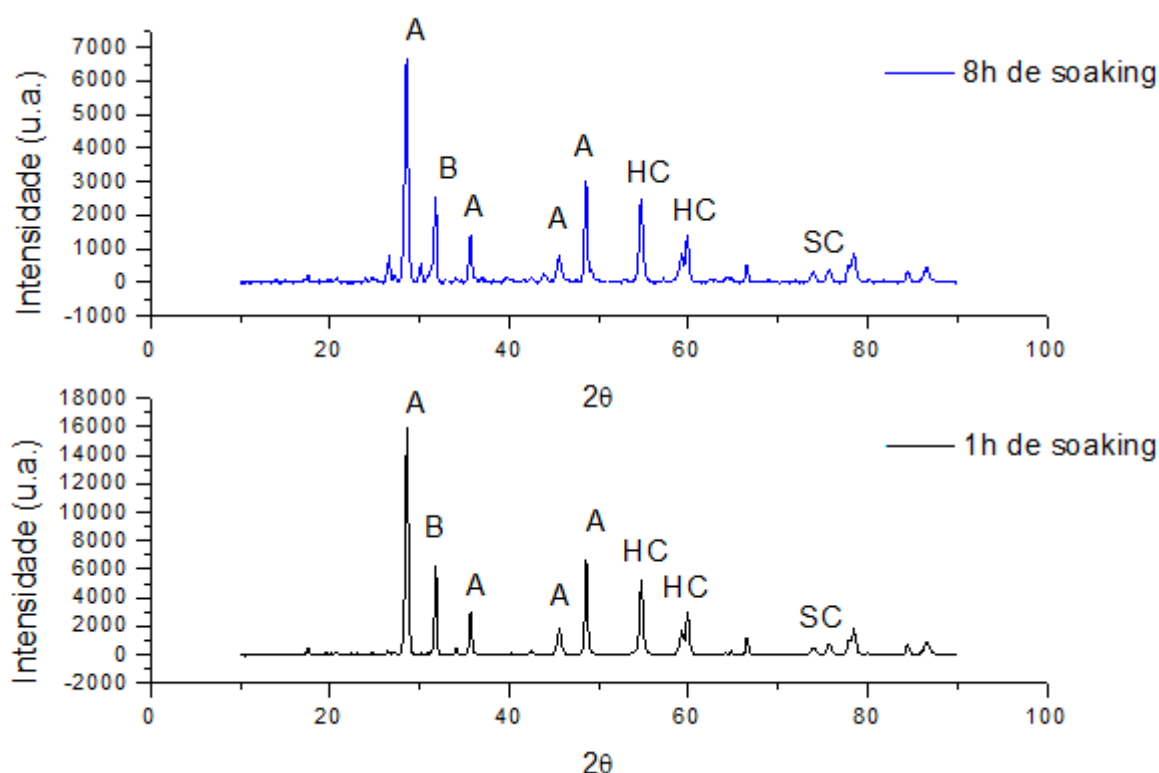


Figura 46 - Fases cristalinas do material precursor em miniplacas de 1h e 8h de *soaking*. A – PbO Tetragonal (α -PbO); B – Chumbo Vermelho (Pb_3O_4); HC – Hidrocerussita ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$); SC – $PbSO_4$. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 46, é possível observar que o material precursor utilizado no *soaking*, para ambas as amostras, é constituído basicamente de 3 fases: Óxido de chumbo tetragonal ($2\theta = 28,6^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $35,7^\circ$ [PAVLOV, 2011]; $48,6^\circ$ [PAVLOV,

2011]), hidrocerussita ($2\theta = 54,75^\circ$ [PAVALOV, 2011]; $59,89^\circ$ [AMCS]) e chumbo vermelho ($2\theta = 31,8^\circ$ [PAVLOV, 2011]).

Na Figura 47, os dois difratogramas são interpostos para melhor visualização da mudança entre as fases cristalinas entre uma amostra e outra.

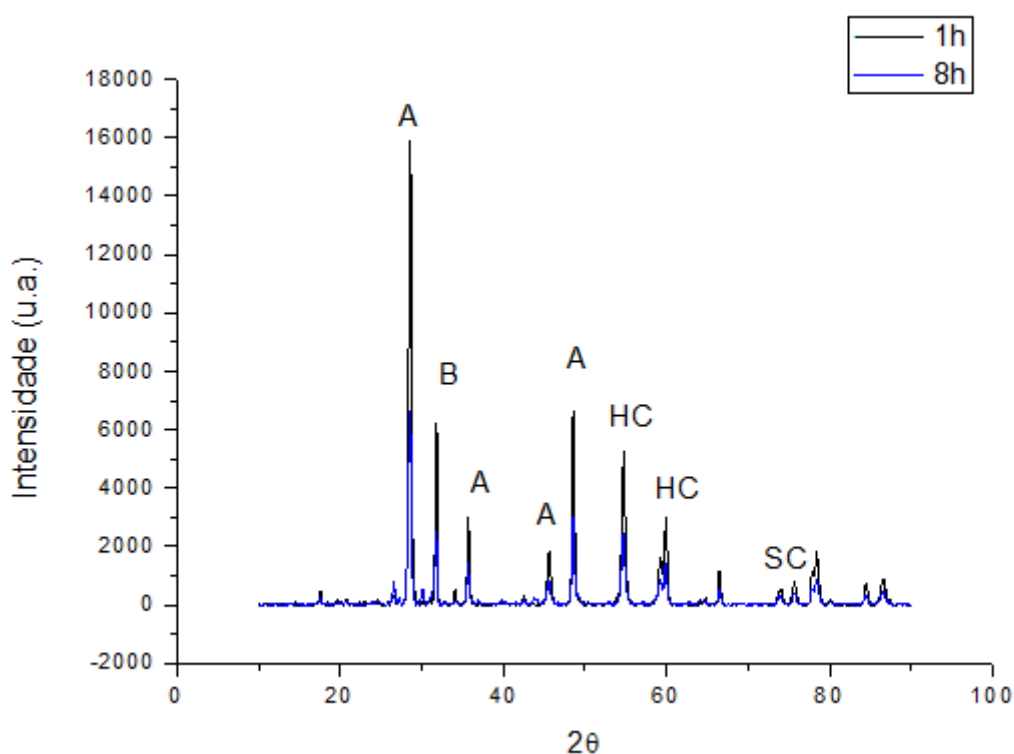


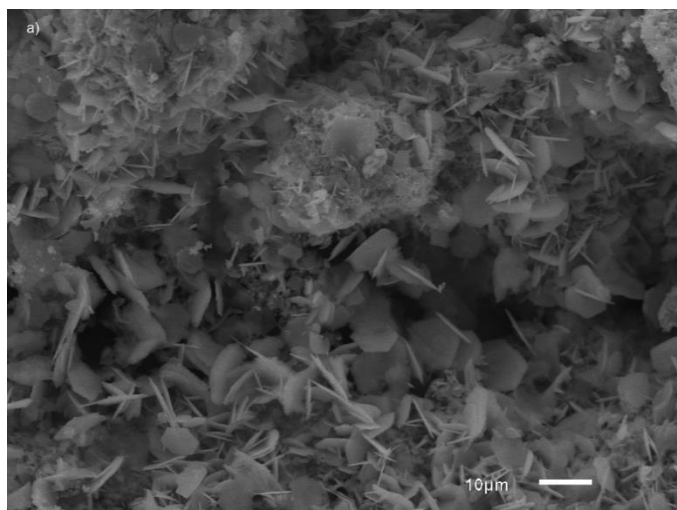
Figura 47 - Difratogramas interpostos dos materiais precursores com 1h e 8h de soaking. A - α -PbO, HC – Hidrocerussita, B – Pb_3O_4 e SC – $PbSO_4$. Fonte: Própria Autora.

Da Figura 47 chama-se a atenção para o fato de não se ter obtido a fase cristalina $PbSO_4$ em grande quantidade para a amostra de 8h e mesmo para a amostra de 1h essa fase se mostrou desprezível, o que não era esperado, uma vez que ambas passaram pelo *soaking*, processo pelo qual ocorre a sulfatação em algumas partes do material precursor. Essa sulfatação pode ser vista a olho nu através da mudança de cor do material para cinza claro e/ou escuro (DIMITROV *et al.*, 2005), o que foi observado em laboratório para as miniplacas utilizadas nas medidas de DRX. O

motivo pode estar relacionado ao tamanho dos grãos dessa fase nessas miniplacas. Os grãos selecionados para o DRX estavam entre 0,177 mm (80 *mesh*) e 0,119 mm (150 *mesh*). Os grãos na fase cristalina de PbSO_4 não estavam dentro dessa faixa de seleção e esse fato explica também o não aparecimento das fases 1 BS (aparecimento em pequena quantidade na miniplaca positiva de 15% de água) e 3 BS nos difratogramas com as miniplacas utilizadas no *soaking* e as miniplacas positivas. O fato da fase PbSO_4 ter aparecido em abundância na miniplaca positiva de 15% de água, incompletamente formada, indica que os cristais de PbSO_4 , durante a formação, crescem bastante, formando grandes aglomerados, que foram selecionados pela peneiração.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 48 mostra as micrografias das superfícies das amostras de 1h, 4h e 8h de *soaking* para o material precursor.



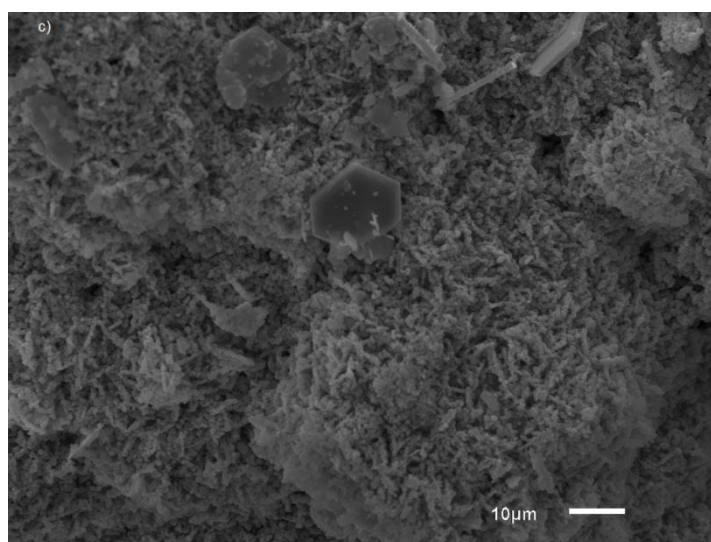
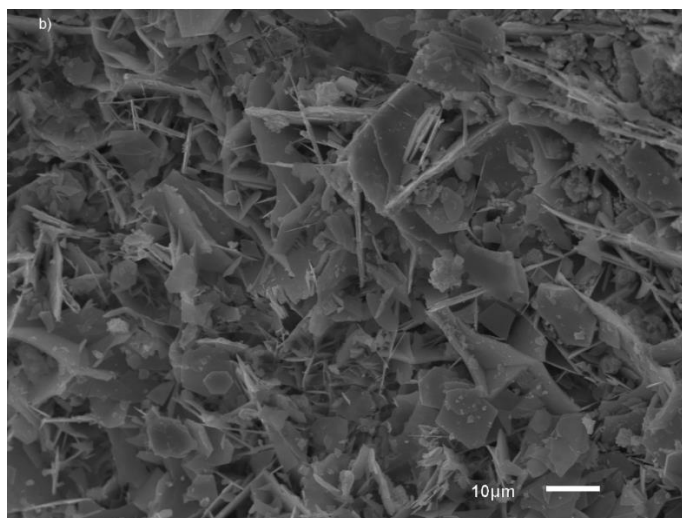


Figura 48 - Micrografias das superfícies das miniplacas em: a) 1h, b) 4h e c) 8h de *soaking*.
Fonte: Própria Autora.

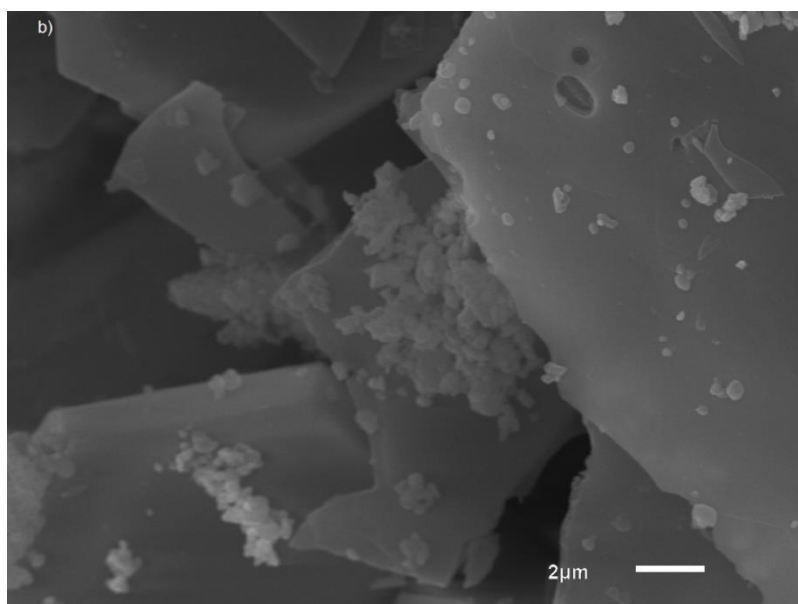
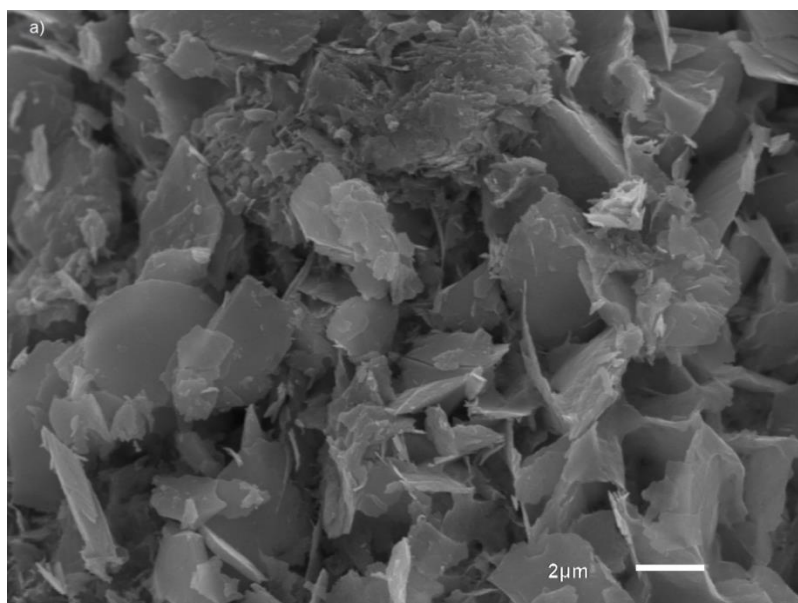
Da Figura 48 é possível observar a mudança morfológica da superfície com o passar do tempo de *soaking*. Na miniplaca de 1h de *soaking* (Figura 48a) ainda é possível observar cristais de hidrocerussita sendo cobertos por cristais menores (provavelmente cristais de PbSO_4) que parecem desconstruir os cristais de hidrocerussita, com o passar do tempo.

Essa desconstrução fica mais evidente na Figura 48b, já com 4h de *soaking*, onde quase não se vê mais cristais intactos de hidrocerussita. Cristais menores do que

provavelmente seja PbSO_4 aparecem em maior quantidade e surgem cristais finos em formato de agulha (provavelmente cristais de 1 BS). Com 8h de *soaking* (Figura 48c), ocorre uma mudança drástica na superfície do material precursor e a maior parte desse é coberta por aglomerados de partículas arredondadas (provavelmente cristais maiores de PbSO_4).

A Figura 49 mostra as ampliações das micrografias das partículas na superfície do material precursor sendo cobertas por cristais do que provavelmente seja PbSO_4 e

sendo desconstruídas ao longo do tempo de *soaking*, dando lugar a partículas arredondadas (provavelmente partículas maiores de PbSO_4).



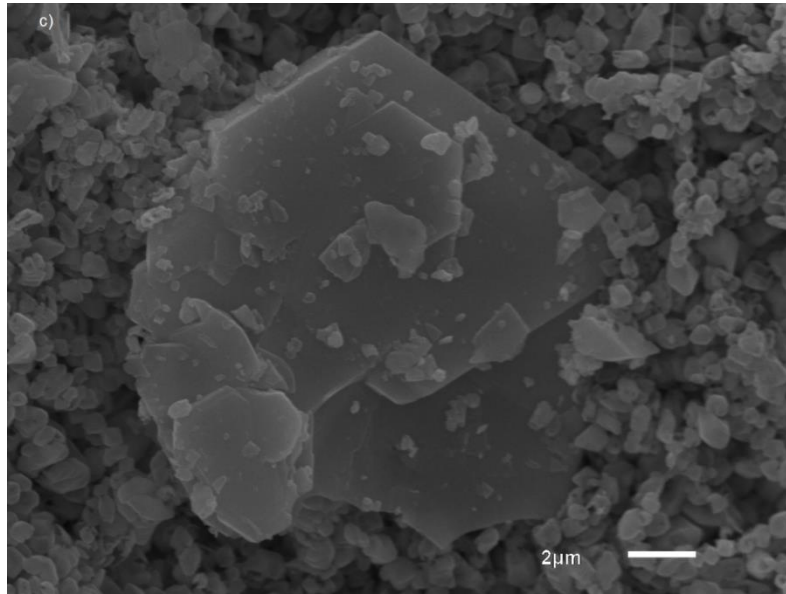


Figura 49 - Amplificações das micrografias em: a) 1h de *soaking*, b) 4h de *soaking* e c) 8h de *soaking*. Fonte: Própria Autora.

6 CONCLUSÕES

Dos resultados e discussões expostos é possível concluir que:

- A macroporosidade possui uma relação quadrática e crescente com a quantidade de água para o material precursor e ativo positivo e não uma relação linear e crescente, como se pensava;
- A quantidade de água total utilizada na confecção da pasta não tem relação com a quantidade de água encontrada em relação à fase sólida de cada miniplaca;
- A quantidade de água absorvida por uma miniplaca contendo material precursor ou material ativo positivo tem relação direta com a quantidade de água absorvida pela pasta durante a sua confecção, o que confirma o caráter metassomático da estrutura de poros na transformação eletroquímica do material precursor em material ativo positivo;
- A área superficial BET possui uma relação quadrática e crescente com a quantidade de água e com a macroporosidade para o material precursor, enquanto possui uma relação quadrática e decrescente com a quantidade de água e a macroporosidade para o material ativo positivo, porém, mais dados são necessários para a confirmação dessas relações;
- O tempo de *soaking* possui uma relação quadrática e decrescente com a macroporosidade em decorrência do maior grau de sulfatação com o tempo;
- A quantidade de água absorvida por uma miniplaca de bateria chumbo-ácido possui uma relação quadrática e decrescente com o tempo de *soaking*;
- Miniplacas em um mesmo tempo de *soaking* absorvem praticamente a mesma quantidade de água, o que indica que a sulfatação ocorre de forma bastante homogênea com o tempo de *soaking* em miniplacas de bateria chumbo-ácido à base de PbO e H₂O;
- A água é o fator determinante na macroporosidade, mesmo em vista do processo de sulfatação.

REFERÊNCIAS

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 833 p.

BECK, F.; RÜETSCHI, P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 45, n. 15-16, p.2467-2482, maio 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00344-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00344-3).

BERNDT, D. **Maintenance-Free Batteries: Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride**: A handbook of battery technology. 2. ed. [s.l.]: Research Studies Press, 1997. 520 p. (Electronic & Electrical Engineering Research Studies. Power Sources Technology).

BERTI, L. A.; PORTO, L. M. **Nanossegurança**: Guia de boas práticas em nanotecnologia para fabricação e laboratórios. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 240 p.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e Baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, [s.l.], v. 3, n. 11, p.3-9, maio 2000.

BODE, H. **Lead-Acid Batteries**. Cleveland: John Wiley & Sons, 1977. 387 p.

BURBANK, J. Anodic Oxidation of the Basic Sulfates of Lead. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 113, n. 1, p.10-14, 1966. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2423844>.

BURGESS, C. G. V.; EVERETT, D. H.; NUTTALL, S. Adsorption hysteresis in porous materials. **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 61, n. 11, p.1845-1852, 1 jan. 1989. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198961111845>.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, G. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817 p.

CARNEIRO, R. L. *et al.* Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.889-911, 7 jul. 2017.

CHEN, JS.; WANG, L. F. Effect of curing on positive-plate behaviour in electric scooter lead/acid cells. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 70, n. 2, p.269-275, fev. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(97\)02657-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(97)02657-8).

CORINO, G. I. *et al.* A Study of the phase composition, crystallinity, morphology, porosity and surface area of leady oxides used in lead/acid battery plates. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.141-168, out. 1985. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(85\)80087-2](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(85)80087-2).

D'ALKAINE, C. V.; BRITO, G. A. de O. Negative plate macropore surfaces in lead-acid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 191, n. 1, p.159-164, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.002>.

De SOUZA, A. A. G. S.; da SILVA, M. F. **INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ÁGUA NA MACROPOROSIDADE DE MINI-PLACAS CURADAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**. 2014. 76 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2014.

DIMITROV, M. *et al.* Processes taking place in the paste of lead-acid battery plates during soaking prior to formation and their influence on battery desempenho. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 140, n. 1, p.168-180, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.006>.

DREIER, I. *et al.* Investigation on soaking and formation of lead/acid battery plates with different mass structure. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 85, n. 1, p.117-130, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00390-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00390-0).

FERG, E.; LOYSON, P.; RUST, N. Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 141, n. 2, p.316-325, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.018>.

FUSILLO, G. *et al.* Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 381, p.127-135, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.019>.

GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 31, n. 10,

p.1467-1477, out. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(01\)00594-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(01)00594-4).

GALVANO, L. S. **INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ÁGUA NA MACROPOROSIDADE DO MATERIAL ATIVO DE MINIPLACAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**. 2017. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2017.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G; FERRO, M. C. Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS). In: ROCHA-SANTOS, Teresa; DUARTE, Armando. **Characterization and Analysis of Microplastics**. [s.l.]: Elsevier, 2017. Cap. 6. p. 1-14. (Comprehensive Analytical Chemistry).

GRUGEON-DEWAELE, S. *et al.* Soaking and formation of tetrabasic lead sulfate. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 64, n. 1-2, p.71-80, jan. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(96\)02505-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(96)02505-0).

GUO, Y.; LIU, H. Current and potential distributions on positive plates with conductive Pb_3O_4 and $BaPbO_3$ in their formation and discharge. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 183, n. 1, p.381-387, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.092>.

KAO, WH. High-Performance Positive Paste for Lead-Acid Batteries. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 143, n. 9, p.2841-2846, 1996. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1837116>.

KEIM, M. F.; GASSMANN, B.; MARKL, G. Formation of basic lead phases during fire-setting and other natural and man-made processes. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 102, n. 7, p.1482-1500, jul. 2017. Mineralogical Society of America. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2017-5931>.

KITCHENS, W. R.; OSTEN, R. C.; LAMBERT, D. W. H. Advances in manufacturing systems for the production of pastes for lead/acid battery plates. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 53, n. 2, p.263-267, fev. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02020-4](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(94)02020-4).

LAM, L. T. *et al.* Conversion of tetrabasic lead sulfate to lead dioxide in lead/acid battery plates. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 38, n. 1-2, p.87-102, mar. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(92\)80098-v](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(92)80098-v).

LI, Y. *et al.* The weathering and transformation process of lead in China's shooting ranges. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s.l.], v. 17, n. 9, p.1620-1633, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5em00022j>.

MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. Lead batteries for utility energy storage: A review. **Journal Of Energy Storage**, [s.l.], v. 15, p.145-157, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>.

MOSELEY, P. T.; RAND, D. A. **Lead-Acid Batteries for Future Automobiles**. S.l: Elsevier, 2017. 706 p.

MOSELEY, P. T.; RAND, D. A.; MONAHOV, B. Designing lead–acidbatteries to meet energy and power requirements of future automobiles. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 219, p.75-79, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.040>.

NADERI, M. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). In: TARLETON, E. Steven. **Progress in Filtration and Separation**. [s.l.]: Academic Press, 2014. Cap. 14. p. 585-608.

PALMER, R. V. **ESTUDO DA SULFATAÇÃO DURANTE A FORMAÇÃO DE PLACAS POSITIVAS EMPASTADAS DE BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Setor Tecnológico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

PAVLOV, D. **Lead-Acid Batteries Science and Technology**: A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product. Amsterdam: Elsevier, 2011. 643 p.

PAVLOV, D.; KAPKOV, N. Lead/acid battery positive plates manufactured from 4PbO·PbSO₄ pastes prepared from leady oxide and red lead. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 31, n. 1-4, p.189-201, maio 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)80071-k](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(90)80071-k).

PAVLOV, D; BASHTAVELOVA, E. A Model of the Structure of the Positive Lead-Acid Battery Active Mass. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 131, n. 7, p.1468-1476, 1984. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2115876>.

PROUT, L. Aspects of lead/acid battery technology 3. Plate curing. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 41, n. 1-2, p.185-193, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)85011-c](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)85011-c).

PROUT, L. Aspects of lead/acid battery technology I. Pastes and paste mixing. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 41, n. 1-2, p.107-161, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)85009-d](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)85009-d).

REDDY, T. B.; LINDEN, D. **Handbook of Batteries**. 3. ed. New York: Mcgraw-hill, 2002.

RUETSCHI, P. Review on the lead—acid battery science and technology. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.3-120, dez. 1977. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(77\)85003-9](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(77)85003-9).

SCHMITT, M. **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 6, p.808-818, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p.1052-1069, 1 jan. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TORCHEUX, L.; VAURIJOUX, J. P.; de GUIBERT, A. Improvement of the formation efficiency of the tetrabasic lead sulfate for lead/acid batteries. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 64, n. 1-2, p.81-89, jan. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(96\)02506-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(96)02506-2).

TSURUMAKI, M. **CARBONOS NO MATERIAL ATIVO DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado Profissional) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects**: theoretical and experimental aspects. London: Academic Press, 1967. 789 p.

VINAL, G. W. **Storage Batteries**: A general treatise on the physics and chemistry of secondary batteries and their engineering applications. 4. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, 1955. 446 p.

WILSON, M. A.; CARTER, M. A.; HOFF, W. D. British standard and RILEM water absorption tests: A critical evaluation. **Materials And Structures**, [s.l.], v. 32, n. 8, p.571-578, out. 1999. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02480491>.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 104, n. 10, p.4245-4270, out. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr020730k>.

YEH, CH.; WAN, CC.; CHEN, JS. Physical and electrochemical characterization of PbO₂ electrode prepared at different H₂SO₄/H₂O/PbO ratios. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 101, n. 2, p.219-225, out. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00712-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00712-1).

YOUNG, D. H.; FREEDMAN, R. A. **Física IV: Ótica e física moderna**. 12. ed. São Paulo: Addison Wesley, 2009. 418 p.

ZERROUAL, L. *et al.* Mechanism of PbO₂ formation in lead/acid battery positive plates. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 41, n. 3, p.231-238, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80041-m](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)80041-m).

APÊNDICES

APÊNDICE A – Tabelas das massas das minigrades, massas após o empaste, massas após a cura e massas do material precursor para as miniplacas nas diferentes concentrações de água e para as miniplacas utilizadas no *soaking*.

Tabela 1 - Dados das miniplacas contendo 8% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	5,184	11,163	11,241	6,057
2	5,456	11,686	11,794	6,338
3	4,851	10,729	10,863	6,012
4	4,845	9,401	9,514	4,669
5	4,545	9,357	9,466	4,921
6	4,538	9,214	9,287	4,749
7	5,232	10,244	10,346	5,114
8	4,820	10,096	10,207	5,387
9	5,459	10,388	10,475	5,016
10	4,976	10,652	10,773	5,797
11	5,250	10,037	10,047	4,797
12	4,664	9,749	9,894	5,230
13	4,972	10,453	10,586	5,614
14	4,490	10,048	10,195	5,705
15	5,292	10,202	10,283	4,991
16	4,871	9,508	9,576	4,705
17	4,573	8,897	9,060	4,487
18	4,593	10,145	10,231	5,638
19	4,713	9,152	9,156	4,443
20	4,650	10,084	10,238	5,588
21	4,629	9,307	9,417	4,788
22	5,232	10,210	10,355	5,123
23	4,558	8,691	9,120	4,562

24	4,757	9,105	9,201	4,444
25	5,415	10,924	11,065	5,650
26	4,792	9,985	10,115	5,323

Tabela 2 - Dados das miniplacas contendo 9% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	4,350	8,745	8,852	4,502
2	5,612	10,178	10,351	4,739
3	4,567	8,884	8,942	4,375
4	5,075	9,732	9,872	4,797
5	4,882	9,715	9,840	4,958
6	4,767	9,253	9,365	4,598
7	4,721	9,656	9,759	5,038
8	4,772	9,970	10,083	5,311
9	4,842	9,818	9,932	5,090
10	4,872	9,898	9,982	5,110
11	4,896	9,625	9,724	4,828
12	5,420	10,619	10,726	5,306
13	4,739	9,322	9,419	4,680
14	4,422	9,256	9,371	4,949
15	5,064	10,213	10,302	5,238
16	5,689	10,691	10,762	5,073
17	4,722	9,537	9,641	4,919
18	5,547	9,681	9,778	4,231
19	4,933	9,514	9,591	4,658
20	4,959	9,092	9,167	4,208
21	5,026	9,103	9,153	4,127
22	4,833	8,077	8,095	3,262
23	4,394	8,647	8,708	4,314
24	4,799	8,895	8,965	4,166
25	5,556	10,411	10,471	4,915
26	4,871	8,882	8,935	4,064
27	4,665	9,069	9,097	4,432

28	4,951	10,253	10,300	5,349
29	4,989	10,017	10,053	5,064
30	4,993	9,662	9,697	4,704

Tabela 3 - Dados das miniplacas contendo 10% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	5,451	10,055	10,083	4,632
2	4,467	9,030	9,075	4,608
3	4,722	9,894	9,972	5,250
4	4,803	9,539	9,629	4,826
5	4,876	10,658	10,775	5,899
6	5,585	10,285	10,378	4,793
7	5,048	9,578	9,708	4,660
8	5,408	10,181	10,252	4,844
9	4,615	9,130	9,195	4,580
10	4,692	8,955	9,000	4,308
11	4,900	10,360	10,478	5,578
12	5,466	9,368	9,439	3,973
13	4,805	8,987	9,027	4,222
14	5,675	10,083	10,198	4,523
15	5,462	10,195	10,286	4,824
16	4,949	9,883	9,957	5,008
17	4,474	8,355	8,448	3,974
18	5,059	9,186	9,299	4,240
19	5,696	10,780	10,882	5,186
20	4,880	9,712	9,809	4,929
21	4,752	8,928	9,039	4,287
22	4,710	9,047	9,125	4,415
23	5,409	10,629	10,742	5,333
24	5,049	9,545	9,625	4,576
25	4,790	9,115	9,211	4,421
26	5,389	10,396	10,476	5,087

27	5,534	9,581	9,648	4,114
28	4,671	8,975	9,082	4,411
29	4,547	9,226	9,310	4,763
30	4,756	9,171	9,270	4,514

Tabela 4 - Dados das miniplacas contendo 11% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	5,431	10,249	10,371	4,940
2	4,706	9,570	9,676	4,970
3	4,888	8,945	9,007	4,119
4	5,218	9,648	9,703	4,485
5	4,771	9,348	9,450	4,679
6	5,200	9,934	10,038	4,838
7	4,807	9,162	9,298	4,491
8	5,004	9,543	9,648	4,644
9	5,136	10,338	10,443	5,307
10	4,726	10,218	10,308	5,582
11	5,007	9,157	9,224	4,217
12	5,345	9,449	9,552	4,207
13	4,428	7,975	8,072	3,644
14	5,126	8,979	9,072	3,946
15	5,305	9,356	9,466	4,161
16	4,724	9,605	9,734	5,010
17	4,902	9,627	9,752	4,850
18	5,422	10,801	10,884	5,462
19	5,392	10,722	10,844	5,452
20	4,667	9,931	10,002	5,335
21	4,885	9,591	9,640	4,755
22	4,957	9,867	9,945	4,988
23	5,879	10,965	11,068	5,189
24	5,030	10,683	10,788	5,758
25	4,680	9,803	9,852	5,172

26	4,898	10,236	10,322	5,424
27	4,410	10,145	10,263	5,853
28	4,865	9,145	9,266	4,401
29	5,341	11,171	11,273	5,932
30	5,101	10,574	10,647	5,546

Tabela 5 - Dados das miniplacas contendo 12% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	4,985	9,955	10,045	5,060
2	4,500	9,163	9,243	4,743
3	4,792	9,508	9,480	4,688
4	5,499	10,565	10,601	5,102
5	4,744	8,935	8,944	4,200
6	4,840	9,101	8,946	4,106
7	5,062	10,236	10,326	5,264
8	4,534	9,020	9,039	4,505
9	5,451	10,935	10,920	5,469
10	4,753	9,507	9,616	4,863
11	4,744	9,876	9,965	5,221
12	5,599	9,243	9,315	3,716
13	4,756	8,503	8,564	3,808
14	4,872	9,675	9,739	4,867
15	5,566	10,682	10,820	5,254
16	5,566	11,466	11,452	5,886
17	4,795	9,639	9,646	4,851
18	4,771	9,298	9,327	4,556
19	5,093	9,779	9,855	4,762
20	4,739	9,587	9,588	4,849
21	4,427	9,472	9,554	5,127
22	4,837	8,953	9,029	4,192
23	4,760	8,944	8,998	4,238
24	5,089	10,388	10,440	5,351
25	4,834	9,263	9,298	4,464

26	5,344	11,050	11,100	5,756
27	4,682	10,072	10,144	5,462
28	4,785	9,474	9,550	4,765

Tabela 6 - Dados das miniplacas contendo 13% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	4,744	9,769	9,835	5,091
2	5,461	10,652	10,751	5,290
3	4,740	9,701	9,785	5,045
4	4,760	10,460	10,589	5,829
5	4,778	9,219	9,313	4,535
6	4,654	9,341	9,412	4,758
7	4,982	8,924	8,989	4,007
8	4,808	9,482	9,590	4,782
9	5,508	10,536	10,652	5,144
10	4,752	9,379	9,456	4,704
11	5,787	10,526	10,612	4,825
12	4,721	9,075	9,131	4,410
13	4,621	8,143	8,226	3,605
14	4,733	8,532	8,612	3,879
15	4,803	8,955	8,999	4,196
16	5,293	9,756	9,819	4,526
17	5,404	10,857	10,949	5,545
18	4,715	10,498	10,591	5,876
19	4,673	9,041	9,104	4,431
20	4,990	11,525	11,653	6,663
21	4,716	9,723	9,800	5,084
22	4,948	9,537	9,602	4,654
23	4,816	9,742	9,844	5,028
24	5,478	13,331	13,371	7,893
25	5,079	10,549	10,633	5,554
26	4,690	10,694	10,754	6,064

Tabela 7 - Dados das miniplacas contendo 15% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	5,232	10,976	11,019	5,787
2	4,723	9,179	9,197	4,474
3	4,935	10,108	10,151	5,216
4	4,943	10,320	10,347	5,404
5	4,909	10,867	10,945	6,036
6	4,709	8,644	8,675	3,966
7	4,454	9,448	9,484	5,030
8	4,720	9,326	9,338	4,618
9	4,868	9,604	9,634	4,766
10	5,347	10,373	9,993	4,646
11	4,620	8,849	8,864	4,244
12	4,828	10,852	10,593	5,765
13	4,701	8,986	9,039	4,338
14	4,859	9,404	9,425	4,566
15	4,742	9,310	9,373	4,631
16	4,662	9,186	9,065	4,403
17	5,363	10,210	10,231	4,868
18	4,780	8,603	8,611	3,831
19	5,554	10,460	10,462	4,908
20	4,690	9,435	9,174	4,484
21	4,546	9,386	9,380	4,834
22	5,100	9,377	9,432	4,332
23	4,884	10,121	10,173	5,289
24	5,298	11,625	11,670	6,372
25	4,933	10,168	10,078	5,145
26	4,684	8,886	8,895	4,211

Tabela 8 - Dados das miniplacas contendo 14% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
----------------------------	-------------------------------	---------------------------------	------------------------------	--

1	5,387	10,028	10,052	4,665
2	4,477	9,121	9,168	4,691
3	4,660	10,405	10,394	5,734
4	4,775	9,418	9,495	4,720
5	4,704	8,807	8,820	4,116
6	4,391	8,682	8,703	4,312
7	5,618	10,973	10,967	5,349
8	4,600	8,906	8,947	4,347
9	4,894	9,926	9,878	4,984
10	4,614	10,250	10,272	5,658
11	4,223	8,822	8,814	4,591

Tabela 9 - Dados das miniplacas refeitas contendo 11% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	4,907	9,539	9,569	4,662
2	5,495	9,600	9,606	4,111
3	4,594	8,791	8,776	4,182
4	4,544	8,827	8,845	4,301
5	4,872	9,042	9,106	4,234
6	5,419	12,115	12,13	6,711
7	5,283	9,714	9,800	4,517
8	4,398	8,584	8,566	4,168

Tabela 10 - Dados das miniplacas refeitas contendo 13% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	4,762	8,338	8,158	3,396
2	4,522	8,255	8,068	3,546
3	5,570	10,106	9,843	4,273
4	4,933	9,646	9,659	4,726
5	4,965	9,118	9,093	4,128
6	4,780	8,943	-	-

7	5,540	11,443	11,131	5,591
8	5,487	9,887	9,918	4,431

Tabela 11 - Dados das miniplacas confeccionadas para o teste de *soaking* contendo 10% de água.

Número da Miniplaca	Massa da Minigrade (g)	Massa após o empaste (g)	Massa após a cura (g)	Massa de Material Precursor (g)
1	-	9,995	10,019	5,042
2	4,898	10,452	10,509	5,631
3	4,680	9,140	9,165	4,507
4	4,957	9,757	9,798	4,869
5	4,885	9,320	9,382	4,523
6	4,667	9,050	9,092	4,448
7	5,392	10,554	10,608	5,232
8	4,724	9,072	9,129	4,423
9	5,345	9,679	9,721	4,396
10	5,007	9,015	9,045	4,056
11	4,807	8,900	8,926	4,149
12	4,888	9,582	9,649	4,786
13	4,706	9,131	9,191	4,511
14	5,431	11,136	11,266	5,861
15	5,344	10,165	10,066	4,749
16	4,834	9,072	9,025	4,214
17	5,093	9,244	9,229	4,146
18	4,739	9,106	9,168	4,452
18	4,771	8,236	8,220	3,443
20	4,872	8,875	8,965	4,110
21	4,534	9,111	9,179	4,655
22	4,690	9,355	9,428	4,777
23	5,079	10,192	10,240	5,179
24	5,478	9,852	9,784	4,326
25	4,816	8,872	8,719	3,935
26	4,948	9,279	9,078	4,147
27	4,716	8,804	8,741	4,036

28	4,673	9,970	9,894	5,252
29	5,404	10,755	10,816	5,446
30	4,803	9,342	9,384	4,611
31	4,721	8,600	8,624	3,910
32	5,787	10,616	10,617	4,855
33	5,508	9,883	9,843	4,386
34	4,740	9,243	9,181	4,468

APÊNDICE B – Tabelas demonstrando o teste de macroporosidade por absorção de água nas miniplacas selecionadas nas diversas frações mássicas e nos diversos tempos de *soaking*.

Tabela 1 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 8% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 6 (g)	Massa da placa 16 (g)	Massa da placa 17 (g)
0	9,422	9,697	9,077
1	9,332	9,678	9,047
2	9,299	9,627	9,026
3	9,288	9,615	9,016
4	9,281	9,601	8,994
5	9,270	9,595	8,987
6	9,265	9,588	8,982
7	9,258	9,584	8,977
8	9,254	9,582	8,972
9	9,251	9,575	8,967
10	9,248	9,572	8,963
11	9,244	9,568	8,955
12	9,239	9,563	8,953
13	9,238	9,563	8,952
14	9,232	9,558	8,942
15	9,229	9,555	8,940
16	9,227	9,552	8,935
17	9,220	9,550	8,932
18	9,213	9,547	8,932

19	9,213	9,543	8,926
20	9,213	9,542	8,922
21	9,212	9,538	8,917
22	9,209	9,537	8,917
23	9,209	9,530	8,912
24	9,208	9,524	8,908
25	9,203	9,522	8,905
26	9,201	9,517	8,901
27	9,196	9,515	8,899
28	9,194	9,515	8,893
29	9,192	9,512	8,890
30	9,190	9,506	8,887

Tabela 2 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 9% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 2 (g)	Massa da placa 4 (g)	Massa da placa 11 (g)
0	10,522	9,943	9,912
1	10,372	9,901	9,817
2	10,350	9,894	9,795
3	10,338	9,875	9,773
4	10,326	9,859	9,756
5	10,315	9,851	9,747
6	10,305	9,844	9,736
7	10,300	9,841	9,729
8	10,296	9,836	9,724
9	10,291	9,827	9,716
10	10,287	9,823	9,709
11	10,284	9,820	9,706
12	10,280	9,818	9,698
13	10,278	9,813	9,694
14	10,273	9,810	9,689
15	10,271	9,807	9,683
16	10,268	9,801	9,680
17	10,265	9,797	9,675

18	10,262	9,795	9,670
19	10,257	9,792	9,666
20	10,256	9,788	9,664
21	10,252	9,783	9,660
22	10,250	9,781	9,656
23	10,247	9,776	9,655
24	10,243	9,773	9,650
25	10,241	9,768	9,645
26	10,237	9,765	9,642
27	10,234	9,763	9,639
28	10,230	9,759	9,635
29	10,228	9,756	9,633
30	10,226	9,753	9,631

Tabela 3 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 10% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 4 (g)	Massa da placa 8 (g)	Massa da placa 15 (g)
0	9,838	10,429	10,491
1	9,701	10,313	10,373
2	9,674	10,297	10,357
3	9,664	10,284	10,347
4	9,650	10,281	10,337
5	9,650	10,277	10,328
6	9,644	10,271	10,324
7	9,639	10,266	10,318
8	9,637	10,258	10,315
9	9,634	10,254	10,310
10	9,628	10,252	10,306
11	9,624	10,248	10,305
12	9,621	10,243	10,299
13	9,619	10,238	10,297
14	9,615	10,236	10,292
15	9,611	10,232	10,289
16	9,607	10,226	10,285

17	9,604	10,222	10,283
18	9,600	10,217	10,280
19	9,597	10,214	10,278
20	9,595	10,209	10,276
21	9,591	10,208	10,273
22	9,588	10,205	10,270
23	9,584	10,202	10,267
24	9,582	10,200	10,265
25	9,579	10,198	10,265
26	9,579	10,195	10,262
27	9,575	10,192	10,259
28	9,573	10,189	10,257
29	9,570	10,185	10,255
30	9,562	10,185	10,253

Tabela 4 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 11% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 5 (g)	Massa da placa 6 (g)	Massa da placa 8 (g)	Massa da placa 4 (g)*	Massa da placa 17 (g)*
0	9,629	10,199	9,818	9,919	9,928
1	9,543	10,115	9,663	9,841	9,851
2	9,524	10,101	9,651	9,817	9,832
3	9,515	10,070	9,643	9,815	9,825
4	9,504	10,060	9,638	9,809	9,819
5	9,498	10,056	9,632	9,802	9,811
6	9,488	10,046	9,630	9,800	9,806
7	9,479	10,040	9,627	9,794	9,801
8	9,475	10,034	9,621	9,791	9,798
9	9,468	10,030	9,618	9,788	9,795
10	9,464	10,024	9,616	9,785	9,790
11	9,458	10,020	9,611	9,781	9,785
12	9,452	10,018	9,608	9,779	9,781
13	9,448	10,013	9,605	9,775	9,776
14	9,443	10,008	9,602	9,774	9,771

15	9,437	10,006	9,599	9,769	9,768
16	9,434	10,000	9,598	9,764	9,762
17	9,428	9,995	9,593	9,762	9,757
18	9,424	9,995	9,590	9,759	9,753
19	9,418	9,992	9,588	9,756	9,747
20	9,415	9,988	9,586	9,754	9,742
21	9,408	9,982	9,585	9,749	9,736
22	9,406	9,981	9,582	9,748	9,731
23	9,403	9,978	9,578	9,743	9,728
24	9,400	9,975	9,577	9,742	9,723
25	9,395	9,972	9,572	9,736	9,721
26	9,391	9,968	9,570	9,734	9,716
27	9,386	9,966	9,568	9,730	9,710
28	9,383	9,964	9,565	9,726	9,707
29	9,381	9,962	9,562	9,723	9,701
30	9,376	9,956	9,562	9,719	9,700

*Miniplacas utilizadas nos testes refeitos.

Tabela 5 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 12% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 2 (g)	Massa da placa 3 (g)	Massa da placa 10 (g)
0	9,377	9,686	9,738
1	9,287	9,586	9,635
2	9,264	9,575	9,620
3	9,258	9,565	9,606
4	9,252	9,559	9,599
5	9,247	9,556	9,596
6	9,244	9,553	9,593
7	9,239	9,550	9,586
8	9,236	9,545	9,586
9	9,236	9,542	9,586
10	9,234	9,539	9,583
11	9,233	9,536	9,580
12	9,227	9,534	9,576

13	9,224	9,534	9,573
14	9,220	9,533	9,572
15	9,218	9,530	9,569
16	9,215	9,529	9,567
17	9,212	9,527	9,565
18	9,210	9,524	9,563
19	9,207	9,524	9,562
20	9,206	9,521	9,560
21	9,203	9,520	9,558
22	9,201	9,518	9,556
23	9,199	9,517	9,555
24	9,197	9,515	9,552
25	9,195	9,514	9,550
26	9,193	9,512	9,549
27	9,192	9,512	9,547
28	9,189	9,511	9,546
29	9,187	9,510	9,544
30	9,186	9,506	9,542

Tabela 6 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 13% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 6 (g)	Massa da placa 8 (g)	Massa da placa 10 (g)	Massa da placa 5 (g)*	Massa da placa 16 (g)*
0	9,592	9,700	9,610	9,426	10,011
1	9,418	9,574	9,550	9,331	9,897
2	9,406	9,557	9,506	9,315	9,866
3	9,403	9,548	9,501	9,304	9,851
4	9,390	9,546	9,493	9,295	9,847
5	9,384	9,536	9,482	9,287	9,839
6	9,381	9,535	9,476	9,282	9,831
7	9,381	9,530	9,468	9,277	9,817
8	9,381	9,529	9,465	9,273	9,811
9	9,373	9,529	9,458	9,265	9,802
10	9,368	9,521	9,455	9,261	9,795
11	9,365	9,519	9,451	9,256	9,789

12	9,363	9,515	9,449	9,252	9,782
13	9,362	9,514	9,444	9,245	9,776
14	9,356	9,511	9,440	9,243	9,768
15	9,353	9,507	9,438	9,238	9,764
16	9,348	9,506	9,434	9,233	9,758
17	9,346	9,503	9,430	9,230	9,754
18	9,345	9,500	9,426	9,224	9,750
19	9,344	9,498	9,424	9,223	9,744
20	9,342	9,496	9,421	9,218	9,740
21	9,338	9,495	9,419	9,218	9,736
22	9,335	9,492	9,416	9,214	9,732
23	9,333	9,490	9,413	9,212	9,727
24	9,333	9,488	9,410	9,206	9,721
25	9,332	9,486	9,407	9,204	9,718
26	9,332	9,484	9,405	9,202	9,715
27	9,329	9,483	9,402	9,195	9,709
28	9,328	9,483	9,400	9,193	9,708
29	9,326	9,482	9,397	9,190	9,704
30	9,325	9,480	9,395	9,189	9,699

*Miniplacas utilizadas nos testes refeitos.

Tabela 7 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 14% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 1 (g)	Massa da placa 2 (g)	Massa da placa 4 (g)
0	10,181	9,260	9,605
1	10,091	9,220	9,540
2	10,080	9,200	9,525
3	10,075	9,196	9,519
4	10,067	9,180	9,512
5	10,067	9,180	9,505
6	10,060	9,174	9,500
7	10,058	9,169	9,495
8	10,053	9,167	9,492
9	10,050	9,164	9,486
10	10,047	9,161	9,482

11	10,044	9,157	9,480
12	10,041	9,154	9,477
13	10,040	9,153	9,474
14	10,035	9,147	9,470
15	10,032	9,146	9,465
16	10,029	9,143	9,463
17	10,027	9,140	9,459
18	10,026	9,137	9,459
19	10,024	9,136	9,455
20	10,021	9,132	9,452
21	10,021	9,128	9,449
22	10,015	9,128	9,445
23	10,013	9,126	9,445
24	10,012	9,122	9,440
25	10,009	9,120	9,439
26	10,006	9,117	9,436
27	10,005	9,115	9,433
28	10,003	9,113	9,431
29	10,000	9,110	9,428
30	9,997	9,108	9,424

Tabela 8 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas não formadas com 15% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 2 (g)	Massa da placa 8 (g)	Massa da placa 9 (g)
0	9,338	9,501	9,850
1	9,182	9,410	9,708
2	9,176	9,392	9,682
3	9,166	9,382	9,673
4	9,161	9,375	9,655
5	9,155	9,372	9,646
6	9,149	9,367	9,637
7	9,147	9,365	9,630
8	9,143	9,358	9,624
9	9,140	9,353	9,623

10	9,137	9,348	9,619
11	9,135	9,346	9,615
12	9,132	9,343	9,609
13	9,129	9,338	9,602
14	9,127	9,335	9,598
15	9,127	9,331	9,592
16	9,124	9,328	9,589
17	9,123	9,325	9,584
18	9,121	9,322	9,582
19	9,119	9,319	9,580
20	9,118	9,317	9,577
21	9,115	9,313	9,573
22	9,112	9,312	9,571
23	9,111	9,309	9,568
24	9,108	9,306	9,565
25	9,104	9,305	9,563
26	9,102	9,302	9,560
27	9,101	9,302	9,558
28	9,097	9,297	9,558
29	9,096	9,294	9,557
30	9,092	9,292	9,556

Tabela 9 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas refeitas não formadas com 11% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 2 (g)	Massa da placa 4 (g)	Massa da placa 5 (g)
0	9,781	9,110	9,277
1	9,685	8,974	9,216
2	9,657	8,938	9,196
3	9,643	8,922	9,175
4	9,633	8,913	9,164
5	9,627	8,910	9,159
6	9,622	8,904	9,153
7	9,619	8,901	9,148
8	9,615	8,896	9,141

9	9,613	8,893	9,133
10	9,606	8,889	9,128
11	9,606	8,886	9,124
12	9,603	8,883	9,120
13	9,598	8,880	9,118
14	9,598	8,876	9,111
15	9,593	8,872	9,106
16	9,593	8,870	9,104
17	9,587	8,868	9,100
18	9,583	8,861	9,094
19	9,581	8,861	9,091
20	9,580	8,859	9,090
21	9,578	8,854	9,084
22	9,572	8,850	9,083
23	9,572	8,849	9,080
24	9,568	8,846	9,076
25	9,566	8,843	9,075
26	9,563	8,840	9,073
27	9,561	8,839	9,071
28	9,560	8,836	9,066
29	9,556	8,833	9,063
30	9,553	8,831	9,062

Tabela 10 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas refeitas não formadas com 13% de água.

Tempo (min)	Massa da placa 3 (g)	Massa da placa 5 (g)	Massa da placa 8 (g)
0	10,295	9,278	10,100
1	10,209	9,214	10,020
2	10,187	9,166	9,992
3	10,175	9,157	9,980
4	10,165	9,152	9,974
5	10,158	9,148	9,971
6	10,154	9,142	9,965
7	10,152	9,141	9,961

8	10,144	9,133	9,958
9	10,140	9,132	9,952
10	10,135	9,129	9,949
11	10,133	9,124	9,946
12	10,129	9,120	9,944
13	10,126	9,117	9,941
14	10,124	9,114	9,939
15	10,121	9,112	9,935
16	10,118	9,107	9,932
17	10,112	9,106	9,928
18	10,111	9,102	9,927
19	10,109	9,099	9,922
20	10,108	9,098	9,920
21	10,104	9,093	9,920
22	10,102	9,092	9,916
23	10,100	9,087	9,913
24	10,097	9,087	9,911
25	10,094	9,083	9,909
26	10,092	9,083	9,906
27	10,090	9,081	9,902
28	10,088	9,077	9,901
29	10,084	9,074	9,899
30	10,084	9,074	9,896

Tabela 11 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas com 1h de *soaking*.

Tempo (min)	Massa da placa 30 (g)	Massa da placa 32 (g)	Massa da placa 33 (g)
0	9,772	10,945	10,176
1	9,645	10,788	10,061
2	9,618	10,753	10,036
3	9,604	10,736	10,023
4	9,590	10,722	10,009
5	9,580	10,712	10,000
6	9,569	10,706	9,990

7	9,560	10,699	9,980
8	9,552	10,691	9,975
9	9,544	10,683	9,970
10	9,537	10,680	9,962
11	9,528	10,671	9,959
12	9,521	10,662	9,953
13	9,517	10,659	9,946
14	9,508	10,655	9,941
15	9,502	10,649	9,937
16	9,494	10,645	9,931
17	9,488	10,639	9,928
18	9,481	10,632	9,922
19	9,473	10,628	9,917
20	9,469	10,624	9,913
21	9,462	10,620	9,908
22	9,456	10,618	9,907
23	9,452	10,612	9,898
24	9,444	10,606	9,893
25	9,438	10,601	9,890
26	9,431	10,598	9,886
27	9,425	10,593	9,882
28	9,420	10,589	9,874
29	9,413	10,584	9,871
30	9,406	10,580	9,866

Tabela 12 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas com 2h de *soaking*.

Tempo (min)	Massa da placa 4 (g)	Massa da placa 20 (g)	Massa da placa 34 (g)
0	9,899	9,286	9,513
1	9,798	9,086	9,443
2	9,789	9,062	9,421
3	9,776	9,047	9,407

4	9,768	9,037	9,398
5	9,753	9,025	9,392
6	9,749	9,014	9,382
7	9,745	9,007	9,377
8	9,741	8,997	9,372
9	9,734	8,990	9,367
10	9,727	8,983	9,361
11	9,722	8,977	9,355
12	9,716	8,972	9,350
13	9,712	8,965	9,343
14	9,707	8,961	9,339
15	9,699	8,953	9,334
16	9,697	8,947	9,328
17	9,689	8,943	9,324
18	9,684	8,937	9,318
19	9,681	8,931	9,314
20	9,674	8,927	9,306
21	9,671	8,920	9,302
22	9,666	8,916	9,296
23	9,658	8,911	9,292
24	9,654	8,908	9,289
25	9,650	8,901	9,282
26	9,645	8,899	9,278
27	9,639	8,892	9,270
28	9,634	8,889	9,268
29	9,630	8,884	9,264
30	9,627	8,880	9,258

Tabela 13 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas com 4h de *soaking*.

Tempo (min)	Massa da placa 12 (g)	Massa da placa 16 (g)	Massa da placa 24 (g)
0	9,857	9,292	10,128
1	9,822	9,196	9,959
2	9,803	9,181	9,935

3	9,787	9,169	9,923
4	9,780	9,162	9,913
5	9,769	9,153	9,906
6	9,758	9,149	9,899
7	9,747	9,141	9,894
8	9,740	9,136	9,888
9	9,733	9,133	9,885
10	9,727	9,124	9,879
11	9,721	9,121	9,874
12	9,714	9,115	9,868
13	9,707	9,110	9,866
14	9,703	9,105	9,859
15	9,696	9,099	9,857
16	9,691	9,093	9,853
17	9,686	9,089	9,845
18	9,682	9,084	9,841
19	9,674	9,078	9,840
20	9,669	9,073	9,833
21	9,663	9,069	9,830
22	9,660	9,066	9,823
23	9,654	9,061	9,818
24	9,649	9,057	9,816
25	9,645	9,052	9,809
26	9,639	9,049	9,805
27	9,635	9,045	9,799
28	9,630	9,045	9,796
29	9,626	9,037	9,791
30	9,622	9,034	9,787

Tabela 14 – Decaimento de massa com o tempo das miniplacas com 8h de *soaking*.

Tempo (min)	Massa da placa 15 (g)	Massa da placa 17 (g)	Massa da placa 22 (g)
0	10,488	9,416	9,745

1	10,326	9,334	9,632
2	10,304	9,308	9,605
3	10,289	9,296	9,597
4	10,279	9,288	9,586
5	10,270	9,281	9,579
6	10,263	9,272	9,573
7	10,256	9,268	9,565
8	10,247	9,262	9,561
9	10,240	9,258	9,555
10	10,236	9,250	9,551
11	10,232	9,245	9,545
12	10,224	9,237	9,540
13	10,217	9,232	9,535
14	10,213	9,231	9,531
15	10,209	9,222	9,525
16	10,206	9,217	9,519
17	10,200	9,212	9,515
18	10,195	9,208	9,510
19	10,191	9,202	9,505
20	10,185	9,199	9,499
21	10,181	9,193	9,494
22	10,177	9,190	9,490
23	10,175	9,183	9,485
24	10,168	9,178	9,480
25	10,165	9,174	9,476
26	10,159	9,166	9,473
27	10,154	9,163	9,467
28	10,151	9,159	9,463
29	10,146	9,155	9,458
30	10,141	9,152	9,453

ANEXOS

ANEXO A – Dados do trabalho de GALVANO, 2017.

Tabela 1 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 8% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
2	3,17	6,34	6,53
4	3,46	6,94	7,16
7	3,47	6,31	6,47

Tabela 2 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 9% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
2	4,68	6,94	7,11
3	3,96	6,15	6,30
5	3,73	6,30	6,48

Tabela 3 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 10% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
3	3,60	6,39	6,62
5	3,39	6,98	7,26
7	4,01	6,72	6,96

Tabela 4 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 11% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
1	3,94	7,79	8,04
2	5,00	9,09	9,37
8	3,85	7,92	8,22

Tabela 5 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 12% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
1	8,87	12,39	12,50
3	8,25	12,13	12,25
8	8,34	12,82	12,97

Tabela 6 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 13% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
5	4,23	7,56	7,86
7	4,28	7,89	8,21
10	4,07	8,56	9,09

Tabela 7 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 14% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
1	8,83	12,23	12,51
4	7,70	11,32	11,65
10	9,71	13,19	13,48

Tabela 8 - Dados para cálculo de macroporosidade do material precursor das placas com 15% de água.

Número da placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
2	6,89	10,36	10,83
6	7,58	11,03	11,56
9	8,10	11,85	12,33

Tabela 9 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 8% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (8)	3,83	6,22	6,54

Tabela 10 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 9% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (9)	4,53	6,81	6,96

Tabela 11 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 10% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (1)	3,39	7,47	7,97

Tabela 12 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 11% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (6)	3,97	7,04	7,28

Tabela 13 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 12% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (5)	3,77	6,18	6,40

Tabela 14 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 13% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (6)	3,95	7,38	7,72

Tabela 15 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 14% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (3)	7,41	11,17	11,53

Tabela 16 - Dados para cálculo de macroporosidade do material ativo da placa positiva com 15% de água.

Placa	Massa da grade (g)	Massa da placa seca (g)	Massa da placa molhada (g)
Positiva (1)	8,75	12,07	12,49

ANEXO B – Dados do trabalho de DE SOUZA ; SILVA, 2014.

Tabela 1 – Massa (em gramas) considerando 8% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
1	21,5396	20,5467	5,5387
2	20,8350	19,8324	5,2270
4	21,7098	20,6640	5,2031

Tabela 2 - Massa (em gramas) considerando 9% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
5	22,4090	21,3038	5,3610
7	24,2703	22,9987	5,5650
9	22,4307	21,3318	5,7070

Tabela 3 - Massa (em gramas) considerando 10% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
4	20,5541	19,5076	5,4443
6	21,2373	20,1307	5,1961
7	20,7999	19,7281	5,4183

Tabela 4 - Massa (em gramas) considerando 11% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
1	21,0968	19,9584	5,2883
3	20,8306	19,6538	5,6790
8	21,0764	19,9741	5,6847

Tabela 5 - Massa (em gramas) considerando 12% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
2	21,1671	19,9392	5,6370
6	21,6396	20,4376	5,4787
8	20,5541	19,3756	5,3314

Tabela 6 - Massa (em gramas) considerando 13% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
3	20,9579	19,6172	5,3534
4	22,1296	20,7551	5,5106
5	22,825	21,3588	5,4899

Tabela 7 - Massa (em gramas) considerando 14% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
7	20,4678	19,1078	5,5511
8	19,8198	18,4715	5,1018
9	20,7823	19,3518	5,0216

Tabela 8 - Massa (em gramas) considerando 15% de água na pasta.

Número das mini-placas	Mini-placas molhada	Mini-placas seca	Mini-grades
1	20,5029	19,1151	5,6001
4	20,7112	19,2481	5,3680
5	20,0129	18,5931	5,1722